COLE MEMORIAL LIBRARY

第1巻　第1號　　1951年 1月

C 350
28
1-3

光の科學

東京教育大學 光學研究所 報告

目　次

Ⅰ　極端紫外線分光光度計の試作……藤岡由夫　伊藤龍猛……1
Ⅱ　眞空赤外分光器の試作……工藤惠榮……7
Ⅲ　極端紫外部に於ける硅素，炭素，酸素，窒素等の吸收スペクトルに就て……瀬谷正男……11
Ⅳ　一酸化窒素γ-帶（$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$）の解析……小川　勝……19
Ⅴ　亞鉛媒の電氣抵抗に就て……田中善雄　內田正己　酒井正年……30
Ⅵ　銀と食鹽の間の結晶配列に就て……渡邊康義　紀本靜雄……37
Ⅶ　金屬媒について……間宮正一……42
Ⅷ　波長 10^{cm} 附近のマイクロ波スペクトル……小島昌治　塚田甲子男　萩原茂男……46
Ⅸ　交流ボロメーターの安定回路……小島昌治　山本信雄……49
Ⅹ　誘電體ボロメーター……山下太利……51
Ⅺ　光計數管感度の壓力による變化について……伊藤龍猛……58

HIO STATE
NIVERSITY
IOV 17 1955
LIBRARY

Cole Memorial Library

東京教育大學 光學研究所

光の科學 Vol. 1 (1951)

目次

I	極端紫外線分光光度計の試作	藤岡由夫 伊藤龍猛	1
II	眞空赤外分光器の試作	工藤惠榮	7
III	極端紫外部に於ける珪素・炭素・酸素・窒素等の吸收スペクトルに就て	瀬谷正男	11
IV	一酸化窒素 γ-帶 ($A^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi$) の解析	小川勝	19
V	亞鉛煤の電氣抵抗に就て	田中善雄 內田正已 酒井正年	30
VI	銀と食鹽の間の結晶配列に就て	渡邊康義 紀本靜雄	37
VII	金屬煤について	間宮正一	42
VIII	波長 10cm 附近のマイクロ波スペクトル	小島昌治 塚田甲子男 萩原茂男	46
IX	交流ボロメーターの安定回路	小島昌治 山本信雄	49
X	誘電體ボロメーター	山下太利	51
XI	光計數管感度の壓力による變化について	伊藤龍猛	58
XII	夜光及び薄明に於ける Na—D 線の發光機構について(I)	田中善雄 小川勝	61
XIII	水素分子の $1s\sigma 2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+\leftarrow(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ 系吸收帶に就て	田中善雄 瀬谷正男 波岡武	65
XIV	Floating Method による NaCl, KBr 大單結晶の製作	工藤惠榮	75
XV	酸化窒素の極端紫外部に於ける吸收スペクトルに就て	田中善雄 瀬谷正男 森一夫	80
XVI	極端紫外部に於ける酸化窒素の發揮スペクトルに就て	田中善雄 蔡東國	85
XVII	金屬煤のガス吸着に就て	田中善雄 酒井正年	93
XVIII	交流增幅によるダイヤモンドの光傳導の測定	河野宗治	98
XIX	超再生無線周波分光器による核磁氣共鳴の測定	小島昌治 小川靜子 鳥塚一男	101
XX	金屬單結晶上に蒸着した異種金屬の方位配列に就て	紀本靜雄	106

QC 350
S28
v.1-3.

I　極端紫外線分光光度計の試作

藤岡由夫・伊藤龍猛

1. 序論

極端紫外線の測光學的研究，即ち吸收係數，電離係數，反射率の測定，光電導，光化學現象等の研究は，物質の構造，放電現象，電離層の研究等に重要な意義を持つている．しかし現在まで種々の實驗的困難の爲に進歩が遲れている．即ちその困難の第一は極端紫外線は空氣によつて强く吸收されるので分光器を眞空に保つ必要があり，且つ窓に利用出來る物質がない爲に光源，分光器及び檢出器を區切る事が出來ない事である．第二は適當な光源が得にくい事である．第三は檢出器の問題である．通常の寫眞乾板はゼラチンの吸收の爲に極端紫外線に對して感度が低く，之を避ける爲に工夫されたシューマン乾板又は螢光物質をぬつた乾板では感度の均一性が望めず，精度が十分でない．光電管を用ひる方法でも，感度が不十分である事，窓をつける事の出來ない事等多くの解決されるべき問題を藏している．

極端紫外領域の中でも 1300 Å より長い波長範圍では螢石のプリズム，レンズ等を利用する事が出來るので測光は比較的容易である．Hilsch 及び Pohl は螢石分光器を用ひてアルカリハライドの吸收を測定した1)．1300 Å 以下では凹面廻折格子を用ひなければならない．E. P. Little は垂直入射凹面格子分光器を用ひて固體の反射率，吸收率を測定した2)．1050 Å 以下では窓に利用出來る物質がない．Ferguson は垂直入射凹面格子分光器と銀陰極開放光電管を用ひて NaCl の光電導を測定した3)．又螢光物質によつて極端紫外線を長波長の光に變化させて，通常の光電管で測る方法も行はれている．例へば Baker はこの方法で 1000～3130 Å の Cd の光電量子効率の測定をしている4)．最近では光電管の代りに光電子増倍管を用ひる方法が屢々利用されている5)．光計數管はガイガー計數管に於いて，陰極に光を照射出來る樣にしたもので6)，個々の光電子を數へる事が出來るので光電流として測る光電管に比べてはるかに高い感度を有してゐる．極端紫外線は一般に弱いので，その檢出器は出來るだけ高感度をもつ事が要求されているが，光計數管はこの點で非常に優れている．更に光量子のエネルギーの大きい極端紫外線は仕事函數の大きい金屬の利用を可能とするので，計數管の光陰極表面の保護の問題を著るしく容易にすると共に，仕事函數の大きい金屬の利用によつて近紫外の背景の影響を小さくする事も出來る．又ガスの光電離現象の測定には光計數管はイオンの檢出にそのまゝ利用する事が出來る．但し光計數管は最小十分の數耗水銀柱程度のガス壓を要するので，封入氣體は測定しようとする波長の光に對して透明であると共にガイガー放電に對して特性のよい氣體である事を要する．

筆者等は極端紫外線に對する種々の氣體の吸收係數，電離係數を測定する爲に，光電管又は光計數管を檢出器とする眞空單色計を試作し，これと光計數管とによつて水素の 1000 Å～1500 Å の發揮スペクトルの分光强度を測定した．

2. 單色計

光電管又は光計數管を檢出器とする場合には檢出器を移動する事は望ましくないので，一般の眞空分光寫眞機を利用する事は便利ではない．筆者は光源，檢出器共に固定されていて，波長の選擇と焦點の調節が簡單であり，且つ單色光の强度の强い事に注目して次の樣な眞空單色計を試作した．

試作した單色計は Fig. 1 に示されている。入射スリット，出射スリットは固定されており，且つローランド圓も固定される樣に廻折格子をローランド圓の中心の廻りを回轉する臺に取付けた．從つて波長を任意に

---

1) R. Hilsch & R. W. Pohl: ZS. f.Phys 59. (1930) 812.　2) E. P. Little: J. O. S. A. 36 (1946) 168　3) J. N. Ferguson: Phys. Rev. 66 (1944) 220.　4) R. F. Baker: J. O. S. A. 28 (1938) 55.　5) W. W. Parkinson & F. E. Williams: J. O. S. A. 39 (1949) 705　6) Rajewsky: ZS. f. Phys. 63 (1930), 576.

PHYSICS LIBRARY
Cole Memorial Library

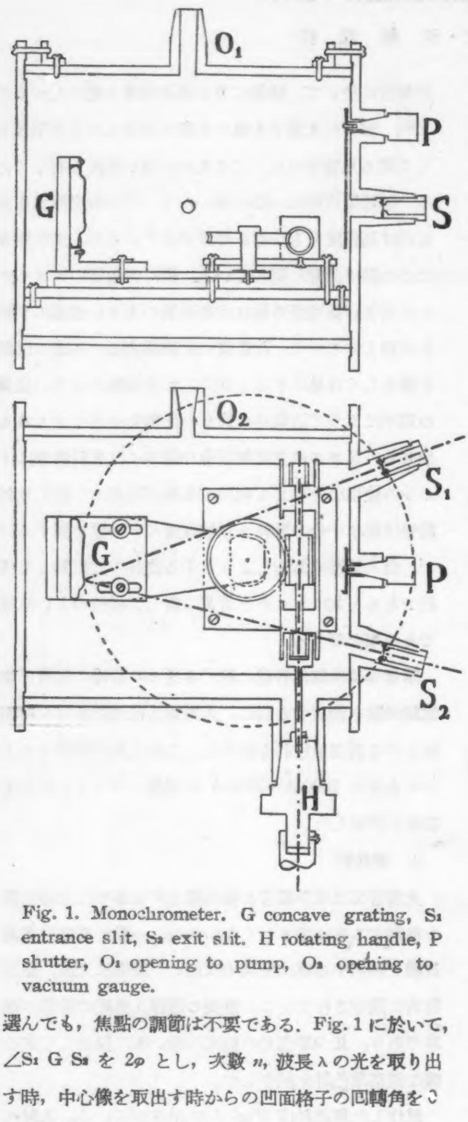


Fig. 1. Monochrometer. G concave grating, S_1 entrance slit, S_2 exit slit. H rotating handle, P shutter, O_1 opening to pump, O_2 opening to vacuum gauge.

選んでも，焦點の調節は不要である．Fig. 1 に於いて，$\angle S_1GS_2$ を 2φ とし，次數 n，波長 λ の光を取り出す時，中心像を取出す時からの凹面格子の回轉角を θ とすれば，

$$\lambda=\frac{2e}{n}\cos\varphi\ \sin\frac{\theta}{2}$$

となる。此處に e は格子常數である。極端紫外線に對し θ は小さいので

$$\frac{d\lambda}{d\theta}=\frac{e}{n}\cos\varphi\cos\frac{\theta}{2}\sim\frac{e}{n}\cos\varphi$$

となり，分散は一定である．この事は單色光の波長の讀取に對し非常に都合のよい事である．一方この樣な構造の單色計の最大の缺點は，光束に對して格子が横に移動する事である．即ち兩者の關係位置の移動によつて單色光の强度が變化する．しかしながら單色計の幾何學的變化による光の强さの變化は同一波長の光の强度の比較には影響しない．又波長の異なる光の强度の比較にはこの外に格子の反射率，檢出器の感度も關係するのでこれ等を含めて檢定する必要がある．

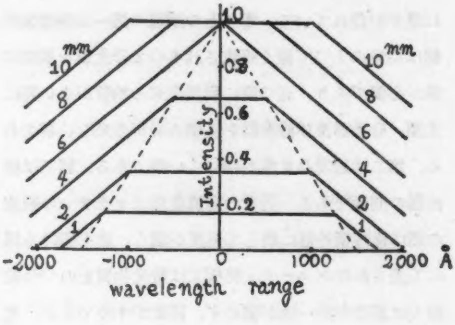


Fig. 2. Intensity variation of monochromatc light caused by displacement of the grating for various apertures of the light source.

凹面格子が光束に對して横に移動する事による單色光光度の變化は Fig. 2 に示される．入射スリットの前方 50 mm の位置に光源があるものとし，光源の口徑をパラメーターとして理論的に求めたものである．1000Å の波長範圍にわたつて均一な强度を得る爲には口徑 4 mm 以下又は 8 mm 以上であればよい．光源の口徑が非常に小さい時には約 3000Å にわたつて均一な範圍が得られる．口徑 6 mm の時には均一な範圍は得られないが 1000Å の範圍では最小强度と最大强度の比を82%までにする事が出來る．螢光放電管を光源とする時には口徑を 8 mm 以上にする事は容易である．

Fig. 1 に於いて，H は格子を回轉する把手であつて，H の 1 回轉による格子の回轉角は 3° である．凹面格子 G は科學研究所で試作したもので，材質はスペキュラムメタル，曲率半徑は 20 cm であり，格子線は長さ 20 mm，密度 720 lines/mm, 全幅 24 mm にわたつて刻まれている．$\angle S_1GS_2$ は34° 24′ であつて，一次スペクトルの分散は，73Å/mm であり，格子の回轉

に對しては 232 Å/degree である。把手 H には目盛が刻まれて居り，單色光の波長を約 3 Å の精度で知る事が出事る．又 H を記錄寫眞ドラムの軸に直結して，モーターによつて回轉させる事が出來る．P はシヤッターの把手であり，O_1 は排氣口であつてトラップを通して水銀擴散ポンプに連結されている．O_2 は眞空計を取付ける爲に設けたものであり，同時に單色計にガスを導入する爲にも用ひられる．前後の蓋はボルトで取付けられ，エレクロン・コンパウンドによつて氣密に保たれる．スリット S_1 及び S_2 は不銹鋼で出來ており，長さ 7mm であつて幅は最大 0.5 mm まで調節出來る．これ等は深さ 20 mm の保護筒に取りつけられている．背景を小さくする爲に，格子の直前に障立を取付け，格子線の刻まれていない部分への光を遮つた．反射防止の爲單色計の內部へはグリプタールとテレピン煤との混合物をぬつた．

3. 光計數管

光計數管は個々の光電子を數へる事が出來，光電管に比して 10^8 倍以上の高感度を期待する事が出來る．極端紫外線は反射され難いので，單色計を通して出る光の强度は一般に非常に小さい．しかし光電管では測定出來ない樣な弱い光も光計數管によれば容易に測定出來る．光計數管は通常水素封入の場合壓力として 50 mmHg 乃至 100mmHg が用ひられているが筆者は低壓計數管がより優れている事を知つた．卽ち銅陰極の場合壓力 2mmHg の計數管は 80mmHg の時のに比し計數管のプラトー特性には大きな損色はないのに λ2537 A の光に對し 2 倍以上の感度を有している7)．又更に後述の樣に 0.3 mmHg 位の低壓でも十分測光に利用する事が出來る．この事は光源として螢光放電管を利用する場合，放電管の壓力と檢出器內の壓力を同じくする事が出來て，非常に都合がよい．たゞ計數管の特性はガスの種類によつて著るしく變化するので注意を要するが，稀ガスを用ひると極端紫外線をよく透過し，且計數管に對する性質も良好である．計數管の陰極金屬はガスに依つて變化を受けない物質でなければならぬ．從つて貴金屬 (Au. Pt) が有用である．特に白金は仕事函數が大で近紫外線に不感であるので，これを用ひる事により背景を小さくする事が出來る．

筆者は分光光度曲線を得る爲に眞鍮，銅又は眞鍮に金を鍍金した陰極を用ひた．共に內徑 14mm, 長さ 60 mm の圓筒であつて，中央側面に幅 5mm，長さ 10 mm の穴を開け，光の導入口とした。この穴には直徑 0.1 mm のニッケル線を格子狀に張つて，穴による計數管內部の電場の擾亂を小さくした．陽極は直徑 0.18 mm のピアノ線を用ひ，電極の間は硝子で絕緣した．計數管全體を硝子の容器に收め，單色計の出射スリットの前に取付けた．

4. 計數管回路及び記錄法

計數管からの脈動の前段增幅，及び計數管の放電の消滅回路として Neher Pickering 回路8) を選んだ．この理由は次の如くである．極端紫外線は有機蒸氣によつて强く吸收されるので，有機蒸氣による自己消滅計數管は利用出來ない．又高抵抗を用ひる消滅法では最大計數速度が小さいので光の强度が大きい時に之を測定する事が出來ない．眞空管による消滅回路も種々考案されているが，計數管の圓筒が高電壓側になる方法では，單色計と圓筒との間に放電が起きる事があるので，圓筒は接地される事が望ましい．之等の點から筆者等は Neher Pickering 回路を選んだ。尙この回路では計數管の陽極の電壓變化をオッシログラフで正確に觀測する事の出來る．之は Fig. 3 に示されている．

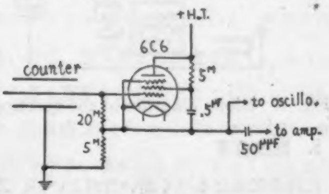


Fig. 3. Preamplifier. This is a modified Neher-Pickering quenching circuit.

前段增幅後，脈動を主增幅器を通して八進法計數回路及び Evans の計數速度計回路9) へ導く．この計數速度計回路は Fig. 4 に示されている．計數速度計の

---

7) 伊藤：現在印刷中

8) H. V. Neher & W. H. Pickering: Phys. Rev. 53 (1938) 316.

9) Kip, Bousquet, Evans & Tuttle: Rev. Sci. Inst. 17 (1946) 323

出力をマイクロアンメーターによつて讀みとると同時に，檢流計にも與へて之を寫眞ドラムに記錄する．寫

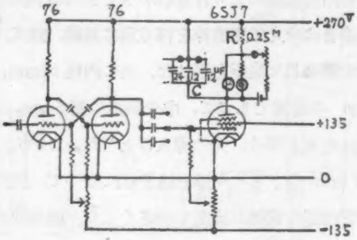

76
76
6SJ7
+270V
R
0.25M
24
12
12
μF
C
+135
0
-135

Fig. 4. Counting ratemeter circuit. Condensor C is variable to 12, 24, 48, or 96 μF.

眞ドラムの回轉軸は單色計の把手に直結し，モーターによつて回轉する．回轉速度はウームギヤとベルトに依つて1回轉の時間を約10分から24時間まで變化する事が出來る．寫眞ドラムの軸と單色計の把手とを直結してあるので，寫眞ドラム上の位置は單色計のある波長に對應し，記錄された分光光度曲線の分散はモーターの回轉速度には無關係であり，又二度記錄を取る事により一方を他の比較スペクトルとする事も出來る．記錄裝置は Fig. 5に示される．

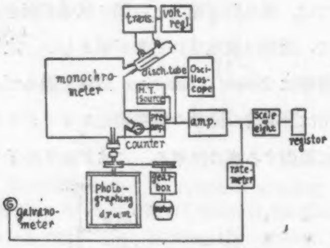

trans.
volt-regl.
monochro-meter
disch. tube
Oscil-los-cope
H.T. Source
pre amp
amp.
Scale of eight
register
counter
Photo-graphing drum
gear box
motor
rate-meter
galvano-meter

Fig. 5. Block diagram of the spectrophotometer.

5. 記錄速度

記錄速度はなるべく速い方がよいが，之を餘り速くすると誤差が大きくなる．寫眞ドラムに記錄された光計數管による分光光度曲線によつて强度を測定する場合，誤差の原因として次のものが考へられる．

(1) 計數管の脈動と光の强さの非比例性．
(2) 計數速度の統計的ゆらぎによる誤差．
(3) 計數速度計出力の指示のおくれるによる誤差．

計數管の脈動と光の强さの比例性については之を二つに分けて考へる事が出來る．

第1には光電現象に對するものであるが，これに對しては，光の强度のかなり廣い範圍にわたつて比例するものと考へられている．第2には計數管の不感時間による損失である．實驗に用ひられた計數管は所謂遲い計數管に屬しかなり長い不感時間を有している．例へば水素3 mmHgを滿した計數管で過電壓30Vの時，オッシログラフを用ひて觀測された放電の繼續時間は約$\frac{1}{1500}$秒であつた．この不感時間による數へおとしは次の如くなる．今計數管の不感時間をτ sec. とし，毎秒の光電子放出數を x，毎秒の計數を x' とすれば，恢復機構を飽和型と假定すると，

$$x'=x/(1+x\tau) \tag{1}$$

となり，損失の割合は近似的に $x\tau$ となる．

光電子放出は全く偶然的であるので，ある一定時間の觀測數には統計的ゆらぎを生ずる．計數速度計の出力に現はれる統計的ゆらぎによる確率誤差は次の式で示される[10]．

$$p=0.6745\ (2xRC)^{-\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

此處に R 及び C は夫々計數速度計のタンク回路の抵抗 (MΩ) 及び容量 (μF) である．

統計的ゆらぎによる誤差の他に，計數速度計の指示の時間的遲れによる誤差がある．之は單色計の分解能と記錄速度とに關係する．試作された單色計では分解能はスリットの幅によつて限定されている．即ち入射スリットの像は出射スリットに重ならなければならないがスリットの長さが7 mmあるので，調節の精度からスリットの幅を 0.05 mm 以下にする事は餘り意味がない．單色計の分散は 73Å/mm であるので，スリットの幅 0.05 mm に對して分解可能なスペクトルの幅は3.7 Åとなる．又記錄ドラム1回轉は波長範圍696 Åに相當する．從つて分解出來る最小の波長範圍を記錄するのに要する時間を δT，ドラム1回轉に要する時間を T とすれば

$$\delta T=\frac{3.7}{695}T \tag{3}$$

となる．

---

[10] L. I. Shiff. & R. D. Evans: Rev. Sci. Inst. 7. (1936) 456.

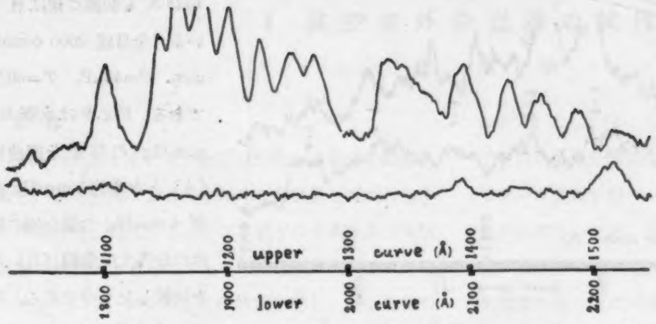


Fig. 6. Spectrophotometric curve. H_2 5 mmHg. C=48 μF. Full scale counting rate = 2000 count/min. Recording speed=29 Å/min.

計數速度計は RC タンク回路を有し，ある時刻の指示には過去の影響が指數函數的に減少しながら重積している．從つて記錄を忠實にする爲には記錄時間を RC の時間常數に比して十分長くしなければならない．刻々に變化する强度を記錄する場合には，信號を調和分析した時周期が(3)式の δT 以上のものについて考慮すれば十分である．周期 δT をもつ信號成分 $A\cos\omega t$ に對して，時刻 t に於ける速度計の指示は，

$$
\begin{aligned}
D&=\int_{-\infty}^{t} A\cos\omega t' e^{-\frac{t-t'}{RC}}dt' .\\
&=\frac{A}{\sqrt{\left(\frac{1}{RC}\right)^2+\omega^2}}\cos\left(\omega t-\varphi\right),\\
\omega&=\frac{2\pi}{\delta T},\qquad \tan\varphi=\omega RC,
\end{aligned}
\tag{4}
$$

卽ち振幅は $\sqrt{\left(\frac{1}{RC}\right)^2+\omega^2}$ に逆比例し，位相が φ だけ遲れる．

最大記錄速度を計算する爲，計數管の不感時間による誤差を2％まで，統計的搖動による確率誤差を±5％まで許容し，且つ δT を周期とする信號成分に對する忠實度の條件として $\omega RC=1$ とすれば，$x\tau=0.02$,

$\tau=\frac{1}{1500}$ sec とすれば

$$x=30 \text{ count/sec.}$$

(2) 式より，$RC=\frac{(0.6745)^2}{2x\times(0.05)^2}=3.03$ sec.

$$\delta T=2\pi RC=19.06 \text{ sec},$$

(3) 式より，　$T=3584 \text{ sec} \fallingdotseq 1 \text{ hour}$,

$R=0.25$ MΩ を用ひると，

$$C=12\,\mu\text{F}$$

となる．更に測定精度を上げる爲には RC を大きくしなければならないが記錄に要する時間も長くなる．

6.　水素の分光强度曲線

水素分子の Lyman 及び Werner 帶發輝スペクトルを計數管を用ひて測定した．光源としては內徑 8 mm の Hyman 管を用ひ，3000 V ネオントランスで點火した．ネオントランスの一次側に抵抗を入れて，二次電流を 1〜5 mA に制限した．之は光の强度が强ぎると，計數速度計の出力が强度に比例しなくなるから計數速度を最大 2000 count/min までにおさえる爲である．

電源電壓は鐵共振自動電壓調整器を用ひて一定に保つた．スリットの幅は入射出射共に 0.05 mm であつた．光源，單色計及び計數管共通に水素を 0.3〜5 mm 充めて測定した．計數管は 400 V 前後で働いた．Fig. 6 は壓力 5 mmHg の場合得られた 1000〜1550 Å の範圍と 1700〜2250 Å の範圍の分光光度曲線である．全目盛の計數速度は約 2000 count/sec. タンク回路の C は 48 μF. 1 回轉の記錄時間 T は 24 分である．波長目盛線が强度零の線を示しているから，1700〜2250 Åの曲線は殆んど背景の强さだけを表はしていて，わづかに右端の山が二次スペクトルを示している．背景の强さが非常に强いので，强度測定に注意を要し，且つこれを小さくする事も重要な課題である．C として 48 μF を用ひる時，全目盛 2000 count/min. では統計的搖ぎの誤差はかなり小さい事がわかる．Fig 7 は水素の壓力 3mmHg の時，1050〜1300 Å と 1400〜1650 Å の波長範圍の二次スペクトルである．全目盛で 1000 count/min. $C=24$ μF　$T=24$ 分である．細かい山は計數速度の統計的搖ぎによるもので Fig. 6 に比較すると非常に目立つている．曲線の上に書かれた數字は Lyman 帶の發輝に關する振動狀態の遷移を示したものである．二次スペクトルでは分散が大きいので帶スペクトルの構造が多少明瞭になつている．Fig. 8 は水素 0.1

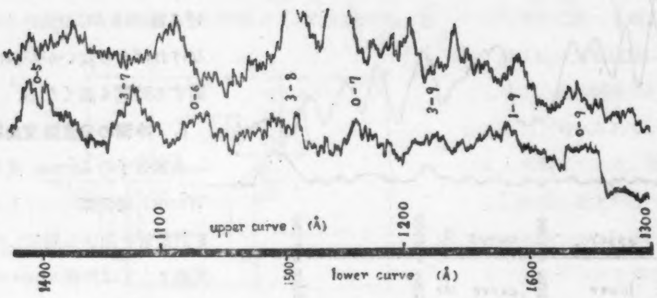


Fig. 7. Spectrophotometic curve. H_2 3 mmHg. 2 nd order spetrum, C=24 μF. Full scale counting rate=1000 counts/min. Recording Speed=15 A/min.

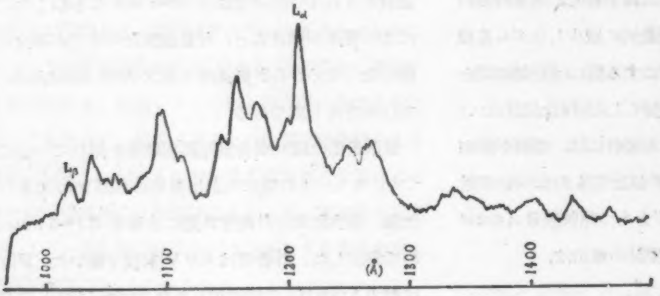


Fig. 8. Spectrophotometric curve. H_2 0.1 mmHg+A 0.4 mmHg. C=48 μF. Full scale counting rate=2000 counts/min. Recording speed =9 A/min.

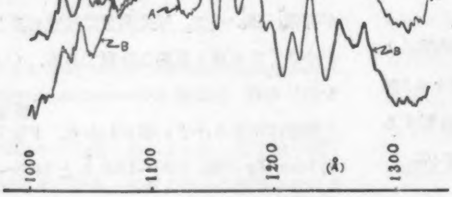


Fig. 9. Spectrophotometric curve. H_2 0.5 mmHg (A). H_2 1 mmHg+Air 4 mmHg (B). C=48 μF. Full scale counting rate=2000 counts/min. Recording speed=9 A/min.

mmHg とアルゴン 0.4 mmHg の混合物を充した場合の分光光度曲線である．Eig. 6 では現はれなかつた水素の原子線 Lα=1215 Åが非常に強く現はれ，Lβ=1025 Å も明瞭に現はれている．全目盛 2000 count/min. C=48μF, T=80分である，Fig. 9 は水素 0.5 mmHg の分光光度曲線（A）と水素約 1 mmHg 空氣 4 mmHg の混合物の場合の分光光度曲線（B）とを比較したものである．B では L_α の近傍に O_2 の吸收がはげしく現はれ，又背景の强さが著るしく減少している．回路常數及び記錄速度は Fig. 8 と同樣である．

試作された極端紫外線分光光度計は更に短波長への擴張，背景强度の減少等多くの改良すべき點を含んでいる．短波長へ擴張する爲には光源，檢出器共に新しい工夫をされねばならない．放電管及び計數管を用ひる方法に於いても，ヘリウム又はネオンの利用によつて更に短かい波長範圍まで擴張する事が出來る．又光源として火花を用ひる事も有効の樣である．之等については今後硏究を進めて行きたいと思ふ．

最後にこの硏究に心からの御援助と御鞭韃を賜つた田中教授，竝びに特に凹面格子を試作して下さつた科學硏究所北山，坂柳兩氏に厚く謝意を表する次第である．

Ⅱ 眞空赤外分光器の試作

工藤惠榮

1. 序

赤外分光器を用いて，物質の吸收を空氣中で測定すると，研究物質による吸收以外に空氣線と呼ばれる多くの吸收帶が現はれる．之は空氣中の水蒸氣及び炭酸瓦斯の吸收によるものである．水蒸氣は1.1 μ，1.4 μ，1.85 μ，2.7 μ，16μ附近に吸收帶を有し，特に最後の4つは非常に强い．炭酸瓦斯は2.0 μ，2.7 μ，4.3 μ，14.97 μ附近に可成强い吸收帶を有する。上述の吸收帶は分解能の悪い分光器を用いた場合でも相當强く現はれるが，格子分光器を用いたときは更に之等以外の弱い吸收帶が又相當現はれる．それ故光路の水蒸氣及び炭酸ガスを除去しない限り，之等の吸收帶が研究物質の吸收帶に重なり，その檢出が困難となる場合が多い．從つて赤外スペクトル研究に際しては光路中の水蒸氣及び炭酸ガスを除去することは相當重要な事である．この問題に關しては赤外スペクトル研究が盛になるにつれて細心の注意が拂はれていて，例へば1940年FoxとMartin1)はP_2O_5とKOHを用いて，氣密な箱の中に封入した全裝置から水蒸氣及び炭斯ガスを除いている．之と同樣1942年Smith2)は分光裝置を封入した氣密な箱の底にP_2O_5及び$Ca(OH)_2$を入れ，小型扇風機を用いて分光裝置と藥品の上を箱中の空氣が循環するやうにして水蒸氣及び炭酸ガスを除去した．けれどもこの方法は空氣線が無視出來る程度になるまでには約二週間の時日を要し，且つ中途に於いて藥品の補充をせねばならぬ．之等とは別に1938年RandallとFirestone3)は遠赤外線研究の目的で眞空分光器を組立て，全裝置を眞空箱中に封入して總ての調節は箱外から出來るやうにした．更に1942年Randall4)は熱電堆と分光裝置を別々に眞空にし，又1943年Baker5)は分光裝置と熱電堆を一緒にして眞空度10^{-4} mmHgにして用いている．1946年Nielsen6)は格子を用いた高分解能の分光器を0.5 mmHg中で用いて充分な成果を得ている．只赤外領域では寫眞術の利用が出來ないため，測定中プリズム又は廻折格子の回轉，吸收管の移動及び細隙の調節を必要とし，このため眞空を保つ上に可成の注意が必要である．

筆者はKipp and ZonenのWadsworth型岩鹽プリズム赤外分光器を用いて吸收の研究を行つているが，濕度の高い我が國では水蒸氣の吸收が非常に强く，且つプリズムの保存上及び窓として用いる結晶板の濕氣による影響を考へ，眞空赤外分光器の試作を行つた．

2. 分光器の構造

眞空箱は直徑1.6m，高さ0.7 m，壁の厚さ10 mmの鐵製圓筒形のもので，その中に分光裝置全體を封入し，箱の底部より排氣出來るやうにした。プリズム臺の回轉，吸收管の移動，シヤッターの回轉は凡て箱外から操作出來るやうにしたが，細隙の調節は吸收管を入れる時同時に調節するやうにし，一連のスペクトル測定中は細隙の幅も一定にして用いた．

光源はエレマ（炭化硅素棒）又はシルコニット（エレマに類似）を用いて見たが何れも發射能が少なく且つ水冷を必要とするため，こゝでは直徑0.5 mmの白金線を螺線狀に卷き，之を幅2 mm，長さ15mm，深さ3 mmの溝を陶器に掘つてその中に埋め，その面にネルンスト纖條材料を薄く塗布したものを用いた．輝面は幅1 mm程度で6 V，9.2 Aで用いた．電源は交流を用い定電流管4個を用いて電流を一定にした．光學系はFig. 1の如く，光源Nから出た輻射は焦點距離60 cm，口徑15 cmの球面鏡M_1によつて入射細隙S_1に集められる．S_1の前方には研究物質を封入した吸收管及び之と全然同じ形狀の空の吸收管C及びC′

---

1) J. J. Fox and A. E. Martin: Proc. Roy. Soc. of London. **175**, 208 (1940).
2) L. G. Smith: Rev. Sci. Inst. **13**, 54 (1942).
3) H. M. Randall and F. A. Firestone: Rev. Sci. Inst. **9**. 404 (1938).
4) R. A. Oetjen, Chao-Lankas, and H. M. Randall: Rev. Sci. Inst. **13**, 515 (1942).
5) E. B. Baker and Robb: Rev. Sci. Inst. **14**, 362 (1943).
6) E. E. Bell, R. H. Noble and H. H. Nielsen: Rev. Sci. Inst. **18**, 48 (1947).

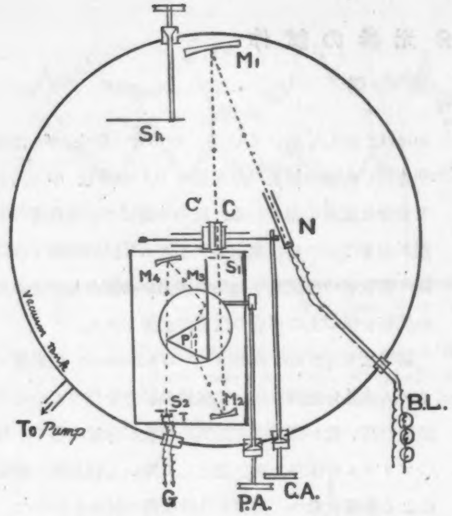


Fig. 1. Optical arrangement of vacuum infra red spectrogrograph. N, radiation source ; M_1, spherical, Mirror, focal length 60cm; M_2 and M_4, spherical mirrors, focal length 27.5 cm ; P, 60° Nacl prism, 5×4 cm ; M_3, Wadsworth mirror (plane); S_1 and S_2, entrance and exit slits ; T, thermopile ; G, galvanometer ; C, absorption cell ; Sh, shutter ; B. L. ballast tubes ; C. A, cell carrier axis ; P. A, prism circle axis.

があつて，之等を載せた臺を移動してその何れかを光路に入れる．吸收管は研究物質が液體のときは蒸發を除ぐために眞空用吸收管7) を組立てた．かくて輻射を遮斷したときの檢流計のフレを零點とし，それから測つた吸收管Cを光路に入れたときのフレＩと空の吸收管を入れたときのフレ I_0 との比 1/1，が吸收物質のみによる透過割合を與へることになる．

入射細隙 S_1 に入つた輻射は S_1 を焦點とする焦點距離 27.5 cm，口徑 4.5 cm の球面鏡 M_2 によつて平行光束となり，頂角 60°，面の大きさ 5×4 cm^2 の岩鹽プリズムＰで分散される．プリズムＰはナトリウムランプを用いてＤ線に對して最小偏角になるやうに調節した．この分散された輻射は Wadsworth 鏡と呼ばれる平面鏡 M_3 によつて反射され，プリズムＰの或位置に對して最小偏角で通過した波長 λ の輻射のみが球面鏡 M_4 によつて出射細隙 S_2 に焦點を結ぶ．プリズムＰと平面鏡 M_3 はプリズムの對稱面と平面鏡の面との交線を軸として回轉出來るやうになつている．かくしてプリズム臺の回轉に從つて，それに應じて或波長の輻射が次々と細隙 S_2 に焦點を結ぶ．S_2 の直後には熱電堆Ｔが置かれる．Ｔは受光面 1×1.2 mm^2 をもつ熱電對 5 個を直列につないだもので，非補償型のものである．實際には Firestone8) の提案に從つて S_2 を通過した輻射を楕圓面鏡によつて，受光面の小さい熱電對に集めるとよいのであるが，そこまでは出來なかつた．熱電堆を高眞空にするのは後日行ふことにして，今の場合行はなかつた．尚圖では省略したが吸收管の所に熱電對があつて，必要な際吸收管の溫度測定又は調節が出來るやうになつている．

3. 增　幅

光源より出た輻射エネルギーが分光器を通過し，出射細隙に到達する場合，その到達エネルギーが少ないときは檢流計のみを用いてスペクトルを研究することは困難で，そのフレを擴大する增幅裝置が必要である．增幅には種々の方法があるが，こゝでは Fig 2 の如き方法を採用した．圖でリレーの部分は McAlister9)，Smith2) 又は Nielsen6) 等の用いたもので，直流增幅器は Harnwell10) の考案したものを多少變形したもので Fig 3 に示したやうなものである．光源Ｌと檢流計Ｇ（熱電堆につながる）によつて矩形光束がプリズムＰに投射される．プリズムＰは兩面をアルミニウム鍍金したもので，之によつて反射された光はレンズ L_1 によつて二つの光電管 C_1 C_2 上に焦點を結ぶ．C_1 C_2 は同一感度のもので，若し左右兩方に同量の光束が投射されゝば電流計はフレを示さない．併し檢流計が熱電堆によつて何れかへ僅かに振れたときは C_1 C_2 の中一つは光量增加し他は減じ，この差は增幅器によつて增幅され電流計でよみ得る程度になる．檢流計とプリズムの間隔は約 50 cm で光束がＰ上を 1 mm 動くと約 40 μA が得られた．こゝで用いた檢流計Ｇは 7.4×10^{-7} ボルト感度のものである．光源，リレー及

---

7) Norman D. Coggeshall : Rev. Sci. Inst. 17, 343 (1946).

8) F. A. Firestone : Rev. Sci. Inst. 1, 630 (1930).

9) E. D. McAlister, G. L. Matheson and W. J. Sweeney : Rev. Sci Inst. 12, 314 (1941).

10) G. P. Harnmell and S. N. Van Voorhis : Rev. Sci. Inst. 5, 244 (1934).

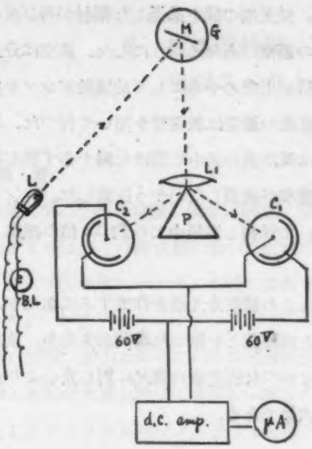


Fig. 2. Schematic diagram of the photo-relay.
L, light source;
G, galvanometer,
M, galvanometer mirror;
L, lens; P, aluminized prism; C, and C₂, photo tubes; d. c. amp; direct current amplifier, μA, micro ammeter.

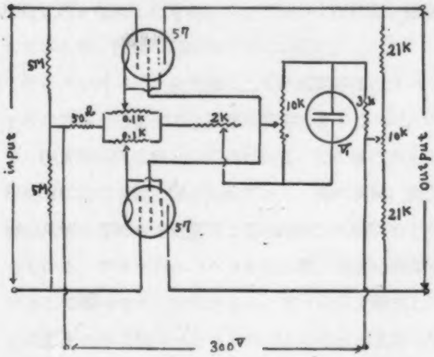


Fig. 3. Wiring diagram of the d. c. amplifier.
V_1, discharge tube.

び検流計は機械的振動を除ぐため，厚さ 2cm のフェルトの上に乗せた頑丈な臺の上に除震架臺を置きその上にのせた．又リレーは検流計鏡の反射光束以外の光は完全に遮蔽するやうにした．

4. 結　果

この分光器を用いて空氣線と氣壓との關係を測定して見た．6μまでの增幅器を必要としない波長領域では，検流計のみを用い寫眞法によつて記錄した．岩鹽プリズムは5μまでは分解能が悪く且つ用いた分光器の精度がよくないため，明白な深い吸收帶のあるべき所に淺い廣い吸收帶が現はれた．けれども眞空度が高くなるにつれてこの吸收帶は次第に弱くなり，同時に熱電堆の感度上昇と共に光源の輻射曲線は幾分大となる．之は增幅器を用いた場合でも全く同樣である．只し今の場合細隙の幅は全測定波長領域に凡つて 1 mm とした．細隙の幅を固定することは不合理であるけれども只空氣線の樣子を見るためには十分である．Fig 4，Fig 5 に測定結果を揭げた．この分光器では約 5 mmHg で H_2O，CO_2 の吸收帶が無視出來る程度に弱くなることがわかつた．

5. 熱電堆の眞空

熱電堆を空氣中で使用することは甚だ損である．熱電堆の眞空問題に關しては理論的實驗的に多くの人

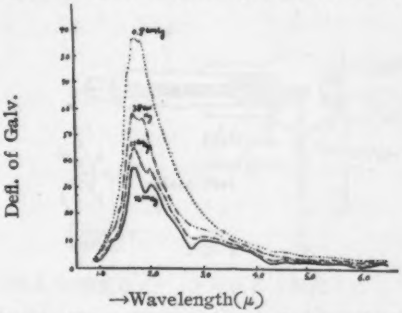


Fig. 4. Pressure dependence of atmospheric absorption.

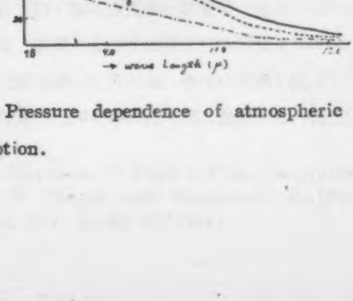


Fig. 5. Pressure dependence of atmospheric absorption.

---

11) C. H. Cartwright: ZS. f. Physik. 92, 153 (1934).

人[8)11)]によつて立證された．熱電堆の眞空による感度上昇は夫々の熱電堆で異なるが，大體 6 乃至 20 倍程度である．Cartwright は 30 倍になつたと報じているが，之は空氣中で感度の惡いものの場合である．最大感度氣壓は 10^{-4} 乃至 10^{-5} mmHg である．こゝでも眞空分光器と共に熱電堆を眞空にすることを試みた．熱電堆は零點の漂流（drift）をさけるため，直徑 8cm, 高さ 8 cm の眞鍮棒の中心に直徑 1 cm の穴をあけてその中に封入した．側面には幅 5 mm 長さ 1 cm の矩形の窓をあけ，そこに厚さ約 3 mm の KBr 板をはりつけ，それに接近させて細隙をとりつけた．又熱電堆を挿入した穴には熱電堆の後方に細長い圓筒形の鏡が置かれ，受光面の間を通過した輻射が再び反射されて受光面の裏面にあたるやうにした．眞空は分光器箱の外から排氣出來るやうにして油擴散ポンプを用いて行い，眞空度の測定は放電管を用いて行つた．放電を行ふときは眞空道の途中に設けた瓣を必ず閉じ放電のために熱電堆が破損しないやう注意した。かくて約 10^{-4} mmHg で保持し空氣中での約 12 倍の感度上昇を得た．

最後にこの眞空分光器を作成するにあたり，絶大の御指導と御鞭撻とを賜つた藤岡由夫先生，及び協力を惜しまなかつた研究室の諸兄に對し衷心より御禮を申上げる次第である．

Ⅱ　極端紫外部に於ける珪素，炭素，酸素，窒素等の吸収スペクトルに就て

瀬　谷　正　男

1. 緒　言

極端紫外部に於ける珪素，炭素，酸素，窒素等の發揮スペクトルは多くの研究者に依つて研究されているが1)，それ等の吸収スペクトルに就てはあまり報告されていない．

高嶺，須賀，神山氏等2)は 1 m の凹面廻折格子を使つた斜入射型分光器を用ひて 200 A～2500 A の間に亙り主としてライマンスパークに於ける電流と吸収スペクトル線の現れ方について研究している．高嶺，田中，中山氏等3)は 20 cm 及び 3 m の凹面廻折格子を用ひた二個の斜入射型眞空分光器により SiI の吸収スペクトルを研究している．そして小型分光器では 1500 A 附近に收斂する SiI の吸収系列を發見している．大型分光器を使用したものについても SiI の寫眞を撮影しているが，波長の測定は行つていない．

ライマンスパークを光源にして極端紫外部のスペクトルの寫眞を撮影すると放電の條件によつて SiI，Si Ⅱ，Si Ⅲ 等が吸収線として現われる．この事は多くの研究者によつて旣に認められている．殊に高嶺，須賀，神山氏等は電離度と電壓及び電流密度との關係をしらべている．ライマンスパークを行ふ際，放電の補助ガスとして種々のガスを用ひると，ガス分子を構成している原子の吸収線スペクトルが Si のそれに重疊して現はれる．そしてこれ等の吸収線も Si のそれと同じく，電壓及び電流密度を變化すると電離度の異つたものが現はれる樣になる．

此の實驗に於ては O_2，CO，NO 等の極端紫外部に於ける吸収帶をしらべる目的で三米凹面廻折格子を有する斜入射型眞空分光器を用ひて實驗を行つている際，それ等のガスの吸収帶に重疊して Si，C，O，N 及びこれ等のイオンによる吸収線スペクトルが現はれることを見出した．發揮スペクトルに於ては旣にこれ等線スペクトルの測定及び解析は行はれているが，前述の樣に吸収スペクトルに於ては未だ行はれていない．ライマンスパークは極端紫外部に於ける吸収スペクトルの研究に於て現在の所唯一つの連續光源である．從つてこれ等の吸収線スペクトルの精密な測定をしておくことはライマンスパークを用ひる吸収スペクトルの研究に際し，標準波長として使用出來るので便利である．

2. 實驗裝置及び方法

實驗に使用した光源裝置は田中氏4)が H_2 の研究に使用したものと殆ど同じであるが，其の槪要を次に述べる．Fig 1 はその結線圖である．圖中 T は 5 kV，5 kVA の變壓器でケノトロン K で整流されて 0.45 μF の油蓄電器 C に充電される．補助火花間隙 G は眞鍮製の直徑 2 cm の球で，放電管と直列に入れ，放電電壓及び放電間隔を調節する．分光器は大型の水銀擴散ポンプとメガバックポンプに依つて排氣する．實驗に際しては先づ分光器及び放電管を 10^{-3} mmHg 程度まで排氣し，次いで目的のガスを一定の氣壓に保ちながら夫々分光器及び放電管内に流す．强力な放電を行ふと細管の內面が分解して白色の粉が飛散しスリットをふさぐ危險があるので放電管側から分光器に向うガスの流れを防ぐ爲に分光器と放電管は別個のポンプで排氣する．放電に當つては最初補助間隙を 0.2～0.3 mm 以下で始め約 10 分の後，徐々に間隙を擴げてスパークの間隔が 1～2 秒になる樣に調節する．露出は

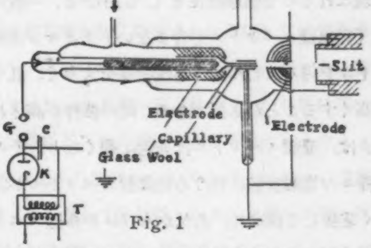


Fig. 1

---

1) J. C. Boyce: Rev. Mod. Phys. **13**, 1 (1941).　2) T. Takamine, T. Suga and M. Kamiyama: Sc. Pap. I. P. C. R. **33**, 247 (1937)　3) T. Takamine, Y. Tanaka and Nakayama: Sc. Pap. I. P. C. R. **39**. 423 (1942).　4) Y. Tanaka: Sc. Pap. I. P. C. R. **42**, 65 (1944).

一時間乃至數時間行ふ．放電はライマン管中に取付けた石英又は硝子製の細管中を通して行はせる．其の內徑は約 0.1 mm，外徑は 4 mm，長さは約 3 cm である．管の內徑が非常に小さいので，狙ひは非常にむつかしい．又細管は電極P及び外管にガラス綿をつめることによつて定位置に保持するのであるが歪のはいらない樣に裝置しないと最初の放電で細管がこわれてしまふ危險がある．露出が終ると乾板の前の遮光板を少し移動させ，比較スペクトルを撮影する．比較スペクトルの場合には放電管中に空氣を 0.1 mmHg 程度に入れ，ライマンスパークで太くなつた細管を通して弱い蓄積放電を行ふ．こうすると SiⅡ，SiⅢ，SiⅣ，OⅡ，OⅢ，OⅣ，CⅡ，CⅢ，NⅡ，NⅢ 等の線が發揮スペクトルとして得られる．これ等の線の中，あるものは廣い幅をもつが，放電を弱くすると多くの線は尖銳に現はれるので標準波長として用ひる．一般に良好な（發揮線スペクトルを含まない）ライマン連續スペクトルを得るためには，電流密度を大きく，且つ電壓を高くすることが必要である．此の條件が滿されないときは，連續スペクトルは非常に弱くなり，その代りに種々の電離狀態に於ける發揮線スペクトルが非常に多く重疊して現はれ，あたかも H_2 の多線スペクトルの樣な觀を呈する．吸收スペクトルの研究を目的にする場合はかゝる狀態は非常に不都合である．

乾板としては自製のシューマン乾板を用ひた．その製法は大體 Hopfield, Appleyard5) にしたがい，これに多少の改良を加えた．主として厚さ 1.2 mm のガラス板を用ひたが，合成樹脂の板も使用してみた．感度，乳劑の付着工合等殆んどガラス板の場合と變化は認められなかつた．ガラス薄板は曲率半徑の小さい分光器では使用に困難であるが，合成樹脂の板は折れる心配もなく，又薄いセルロイドフィルムの樣にスペクトル線の方向に曲る心配もないので好都合である．

3. 結果

連續スペクトルの良いのが得られる時は必ず吸收線スペクトルを伴ふ．これ等の中主なるものは Si によるもので，放電管內のガスの種類が異なるとそれ等ガスの成分原子による吸收線が Si のものに重なつて現はれる．放電管內の細管に石英を用ひると Si の線は常に現はれ，ガラスを用ひると Si の線の外に例へば Na 等の線が吸收として現はれる．從つて金屬原子の線スペクトルを吸收として觀測しようと言ふ場合には適當なガラスを用ひる事によつてその目的を達することが出來ると思ふ．

この實驗では O_2，CO，NO を放電ガスとして用ひ，Si，C，O，N 等の吸收線を 8 枚の乾板について測定した．標準波長としては Boyce と Robinson6) の値を用ひた．吸收線の波長は各乾板について二乘公式によつて計算した後，補正曲線によつて補正し，それ等の平均値をとつた．

標準とすべき線の分布が均一でないため，測定全範圍に亙つて一樣な正確さは得られなかつた．又斜入射型分光器であるために，乾板の曲率の部分的な變化が大きく影響し，殊に背後から金具で締めつけた部分の補正曲線は不規則になる．しかし全體として尖銳な線についての誤差は 0.01 Å 程度に止めることが出來た．

Si I による吸收線は殆んど全部 1500～2000 Å の範圍に現はれ，而も非常に尖銳である．（電離電壓 8.12 eV≡1519.51 A7)）．放電を激しくすると Si I の線はその强度を減じ，SiⅡ による線が吸收として現はれる樣になる．SiⅡ の線は Si I のそれに比べると一般に幅が廣く且つぼやけているものが多い．SiⅡ の吸收線が非常に强く現はれる樣な放電狀態になると SiⅢ の發揮線は殆ど消滅し，次いで SiⅢ による吸收線が現はれて來る．從つて更に放電を激しくすると SiⅣ，Si V 等高く電離したイオンによる線スペクトルが期待される．然しこの實驗では SiⅢ 迄を吸收線として觀測した．ライマンスパークによるこれ等高電離イオンの吸收線スペクトルについては既に高嶺，須賀，神山氏2) 及び H. A. Robinson8) 等の實驗がある．この實驗では放電及び電離の機構についての考察は行わないことにした．

---

5) J. J. Hopfield and E. T. S. Appleyard: J. O. S. A. **22**, 488 (1932). 6) J. C. Boyce and H. A. Robinson: J. O. S. A. **20**, 133 (1938). 7) R. F. Bacher and S. Goudsmit: "atomic Energy State" 1932. 8) H. A. Robinson: Zeits. f. Phys. **100**, 636 (1936).

Si I，Si Ⅱ共に基底狀態 ^3P, ^2P 及び Si I の準安定狀態 ^1D に關係する線は殆んど全部吸收線として觀測された．測定結果を第1表（Si I）及び第2表（Si Ⅱ）に示す．第1表中 1〜3 行は C. C. Kiess9) による測定結果で，4〜5 行は A. Fowler10) による觀測値である．これ等は共に發揮線としての觀測結果である． 6〜7 行は今回の測定結果で，第7行の强度は目測によるものである．第2表は Si Ⅱ に關するものである．此の表中 4〜6 行は今日までに發揮線として觀測されたすべての線の波長を示し，第7行には夫々の研究者を揭げた．これ等の中 A. Fowler が豫想した 1023 A 及び 1020 A の線について高嶺氏等は觀測しているがこの實驗でも亦これ等の線を認めることができた．

放電ガスとして CO を用ひると C の吸收線が非常に强く現はれる． CⅡ の現はれる領域は CO の强い吸收帶と重るために測定は殆どできなかつた． C I による線は非常に尖銳である．又此の場合も發揮線として基低項及び準安定項へ遷移する線は殆どすべて吸收線として觀測された．C I について最近 A. G. Shenstone11) は $^5S_2 \rightarrow 2p\,^3P_{1,2}$ によるものとして 2964.846 Å，2967.224 A の二本を發揮線として觀測している．Shenstone によれば $^5S_2$ の項値は基低狀態 $2p^2\,^3P_0$ から測つて $33735.2\,\mathrm{cn}^{-1}$ となつている．從つてもしこの狀態の準安定度が高ければこれを始初狀態とした吸收線が今回の實驗の波長範圍に現はれても良いと思ふ．然しそれらしい線を見出すことが出來なかつた．未解析の吸收線が相當あるので，必ずしも現はれていないとは言い得ない．第3表及び第4表に夫々 C I 及び CⅡ に關する測定結果及び從來測定されたものを示す．

CO 及び O_2 を放電管に用ひるとO I，OⅡによる吸收線が强く現はれる．不都合なことには何れの場合にも夫々强い O_2，CO による吸收帶と重なる爲に測定は非常に困難である．殊に 1000 Å 以下に於ては O_2 も CO も非常に强く而も廣い幅をもつ吸收帶が現はれるのでO I，OⅡ共に正確な測定は非常に困難である．殊に OⅡ に屬する吸收線は殆んどこの範圍に豫期せられる．第5表は O I に關する測定結果である．

NO を放電ガスとして用ひると N I，NⅡ が現はれた．第6表，第7表に夫々 N I 及び NⅡ についての測定結果を示す． 1200 Å に現はれる三本は特に强く，O_2，CO 等を用ひた場合も現はれる．NO の場合も 1600 Å より短波長側に解析されていない强い吸收帶が現はれるので系列を更に短波長側に發展させることは非常に困難である．

今回の測定に於ては多數の分析出來ない線がみとめられた．その主なるものを第8表に示す．

この實驗を通じて總ての乾板に水素のライマン系列が吸收として常に現はれるのをみとめた．恐らく使用したガスの中に不純物として含まれている H_2O によるか，或は放電管內壁に吸着された H_2O 又は電極中に含まれている H が放電に際して徐々に出て來る爲によるのではないかと考へる．H_2O による吸收帶はこの種の實驗に於ては非常に大きなさまたげとなる．大體 1200 Å 邊から現はれ，1000 A 以下は殆んど連續的に吸收する．然し十分乾燥したガスを用ひ又分光器內部を P_2O_5 を用ひて豫め乾燥させることによつて H_2O によるこれ等の吸收帶は殆んど完全に除くことが出來た．然し H によるライマン系列は除くことが出來なかつた．

終りに此の實驗は田中教授の指導の下に行ばれたものであり同教授に對して深く御禮申上ます．又此の實驗に使用した分光器は藤岡教授の設計製作されたものを使用し，解析に當つては科學研究所の高嶺博士の撮影された乾板を一部拜借して測定の助けとした．こゝに兩博士に對して深甚の感謝の意を表します．尙この實驗は文部省科學研究費の援助を得て行つたものでここに附記して感謝の意を表します．

---

9) C. C. Kiess: J. Reseorch Nat. B. S. **21**, 185 (1938). 10) A. Fowler: Phil Trans. Roy. Soc. London A **225**, 1 (1925). 11) A. G. Shenstone: Phys. Rev. **72**, 411 (1947).

Table I

C. Kiess Value			A.Fowler's value		Observed Value		
λ(Å)	I	遷移項	λ(Å)	I	λ(Å)	I	(νcm⁻¹)
1991.23	5	$3p^1D-4d^1D_2$	1991.94	2			
1988.36	30	$3p^3P_2-3d^3P_2$	1989.01	6	1988.94	5	50278.0
1985.73	20	$3p^3P_2-3d^3P_1$	1986.39	4	1986.32	3	50344.3
1983.82	3	$3p^1D_2-4d^3P_2$	1984.50	0			
1982.60	20	$3p^3P_1-3d^3P_2$	1983.25	4	1983.16	3	50424.6
1980.00	10	$3p^3P_1-3d^3P_1$	1980.64	3	1980.08	3	50503.0
1978.57	12	$3p^3P_1-3d^3P_0$	1979.23	3	1979.13	3	50527.3
1976.96	15	$3p^3P_0-3d^3P_1$	1977.62	3	1977.56	3	50567.8
			1963.04	00			
			1962.13	0			
			1961.29	00			
			1960.16	0			
1957.96	0	$3p^1D_2-4d^3F_2$	1958.65	0			
			1957.92	0			
			1956.06	0			
1954.96	6	$3p^1D_2-4d^3F_3$	1955.00	1			
			1953.02	0			
			1952.53	00			
			1951.61	0			
			1950.23	0			
			1947.01	1			
			1945.03	00			
			1942.37	00			
			1940.69	0			
			1934.49	0			
1904.66	12	$3p^1D_2-4d^1P_1$	1904.643*	2			
1901.34	50	$3p^1D_2-4d^1F_3$	1901.36	8R	1901.31	5	52595.3
1895.41	2	$3p^1D_2-5d^3D_1$					
1893.54	4	$3p^1D_2-x''$					
1893.22	25	$3p^1D_2-5d^3D_3$	1893.25	5	1893.21	2	52820.3
1892.70	3	$3p^1D_2-x''$					
1887.71	12	$3p^1D_2-6d^3P_1$	1887.74	2			
			1883.80	0			
1881.86	12	$3p^3P_2-3d^1F_3$	1881.883*	2	1881.89	0	53138.1
1880.96	5	$3p^3P_2-3d^1P_1$	1880.988*	0			
1875.82	10	$3p^3P_1-3d^1P_1$	1875.835*	2	1875.33	0	53823.9
1874.86	25	$3d^1D_2-6s^1P_1$	1874.90	3	1874.82	0	53338.5
1873.11	8	$3p^3P_0-3d^1P_1$	1873.127*	2	1873.05	0	53388.8
1865.04	2	$3p^1D_2-5d^3P_2$	1865.19	0			
1861.80	1	$3p^1D_2-5d^3P_1$	1861.76	00			
			1855.62	00			
1853.17	10	$3p^3P_1-4d^3D_1$	1853.17	1	1853.09	0	53963.9
1852.48	25r	$3p^3P_2-4d^3D_2$	1852.49	3	1852.43	3	53983.2
1851.80	10	$3p^1D_2-5d^1D_2$	1851.81	1			
1850.68	50r	$3p^3P_2-4d^3D_3$	1850.70	5R	1850.75	3	54032.1
1848.75	18	$3p^3P_2-5s^3P_1$	1848.768*	2	1848.71	2	54091.8
1848.16	20r	$3p^3P_1-4d^3D_1$	1848.17	3	1848.11	2	54109.3
1847.47	35r	$3p^3P_1-4d^3D_2$	1847.48	4R	1847.43	2	54129.3
1846.13	12	$3p^3P_1-5s^3P_0$	1846.13	2	1846.11	2	54168.0
1845.53	25r	$3p^3P_0-4d^3D_1$	1845.53	3	1845.48	5	54187.0
1843.77	15	$3p^3P_1-5s^3P_1$	1843.788	2	1843.73	3	54237.9
1841.47	20r	$3p^3P_2-5s^3P_2$	1841.48	3	1841.44	5	54305.3
1841.16	10	$3p^3P_0-5s^3P_1$	1841.171*	2	1841.14	1	54314.2
1840.00	2	$3p^1D_2-5d^3F_2$					
1838.00	10	$3p^1D_2-5d^3F_3$	1838.00	1			
1836.52	20	$3p^3P_1-5s^3P_2$	1836.54	2	1836.44	4	54453.2
1829.89	7	$3p^3P_2-5s^1P_1$	1829.910*	2			
			1826.45	00			
1825.04	1	$3p^3P_1-5s^1P_1$	1825.032*	00			
1822.46	10	$3p^3P_0-5s^1P_1$	1822.469*	2			
1817.87	2	$3p^1D_2-5d^1P_1$	1817.97	0			
1814.09	30	$3p^1D_2-6d^3D_2$	1814.07	6			
1814.02	50	$3p^1D_2-5d^1F_3$			1813.94	5	55128.6
1809.56	3b						
1809.05	30	$3p^1D_2-6d^3D_3$	1809.05	4	1808.97	1	55280.1
1808.48	4b	$3p^1D_2-7s^3P_1$					
1799.14	10	$3p^1D_2-7s^1P_1$	1799.16	2			
1797.33	3	$3p^1D_2-6d^3P_1$	1797.35	1			
1790.28	4	$3p^1D_2-6d^1D_2$	1790.31	2			
			1787.78	00			
1784.11	1	$3p^1D_2-6d^3F_2$	1784.09	0			
1783.23	8	$3p^1D_2-6d^3F_3$	1783.24	2n			
1776.85	10	$3p^3P_2-4d^1D_2$	1776.86	2	1776.76	0	56282.2
1774.96	0		1774.98	0			
			1774.05	00			
1772.24	1	$3p^3P_1-4d^1D_2$	1772.26	0			
1770.94	10	$3p^3P_2-4d^3P_2$	1770.89	3R	1770.92	0	56467.8
1770.63	8	$3p^3P_2-4d^3P_1$			1770.61	0	56476.8
1769.78	15	$3p^1D_2-6d^1F_3$	1769.81	3	1769.66	1	56508.0

Table I (cont.)

C. Kiess Value			A.Fowler's Value		Observed Value		
λ(Å)	I	遷移項	λ(Å)	I	λ(Å)	I	ν(cm⁻¹)
1769.60	1	$3p\,{}^1D_2$—$8s\,{}^3P_1$					
1766.34	5	$3p\,{}^3P_1$—$4d\,{}^3P_2$			1766.31	0	56612.5
1766.03	6	$3p\,{}^1D_2$—$8s\,{}^3P_2$ $3p\,{}^3P_1$—$4d\,{}^3P_1$	1766.09	4n	1766.04	0	56623.5
1765.82	2	$3p\,{}^1D_2$—$6d\,{}^3P_1$					
1765.61	5b	$3p\,{}^1D_2$—$7d\,{}^3D_3$					
1765.02	5	$3p\,{}^3P_1$—$4d\,{}^3P_0$	1765.15	3R	1765.02	0	56656.6
1763.67	4	$3p\,{}^3P_0$—$4d\,{}^3P_1$			1763.65	0	56700.6
1759.56	3	$3p\,{}^1D_2$—$8s\,{}^1P_1$	1759.63	2			
			1757.34	00			
1753.13	4b	$3p\,{}^1D_2$—$7d\,{}^1D_2$	1753.11	3n			
1752.68	0	$3p\,{}^1D_2$—$7d\,{}^3F_3$	1752.71	0			
1749.74	0	$3p\,{}^3P_2$—$4d\,{}^3F_2$	1749.78	00			
1747.36	4	$3p\,{}^3P_2$—$4d\,{}^3F_3$	1747.40	1			
1745.35	2	$3p\,{}^3P_1$—$4d\,{}^3F_2$					
1743.88	5b	$3p\,{}^1D_2$—$7d\,{}^1F_3$	1743.91	0			
1740.34	3h	$3d\,{}^1D_2$—$8d\,{}^3D_2$	1740.40	2n			
1736.50	1	$3p\,{}^1D_2$—$9s\,{}^1P_1$	1736.58	00			
1734.70	3		1734.78	1n			
			1727.37	00			
			1724.07	00			
1707.09	0	$3p\,{}^3P_2$—$4d\,{}^1P_1$	1707.102*	0			
1704.44	7r	$3p\,{}^3P_2$—$4d\,{}^1F_3$	1704.47	3R	1704.38	4	58672.4
1702.81	5	$3p\,{}^3P_1$—$4d\,{}^1P_1$	1702.855*	2	1702.84	2	58725.4
1700.60	4	$3p\,{}^3P_0$—$4d\,{}^1P_1$	1700.623	2	1700.59	1	58803.1
1777.43	15r	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^3D_2$	1700.43	2			
1699.70	1	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^3D_1$	1699.73	00			
1698.18	4b	$3p\,{}^3P_2$—x'	1698.25	00			
1697.96	20r	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^3D_3$	1697.92	4R	1697.88	5	58897.1
1697.55	3b	$3p\,{}^3P_2$—x''	1697.60	0			
1696.20	20r	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3D_2$	1696.22	3R	1696.12	5	58958.1
1695.50	5r	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3D_1$	1695.60	2	1695.54	3	58978.3
1693.47	5	$3p\,{}^3P_2$—$6s\,{}^3P_1$	1693.48	1			
1693.30	7r	$3p\,{}^3P_0$—$5d\,{}^3D_1$	1693.23	1	1693.36	4	59054.2
1690.77	3	$3p\,{}^3P_1$—$6s\,{}^3P_0$	1690.80	1	1690.82	1	59142.9
1689.28	3	$3p\,{}^3P_1$—$6s\,{}^3P_1$	1689.30	1	1689.30	1	59196.1
1687.06	1	$3p\,{}^3P_0$—$6s\,{}^3P_1$	1687.08	0			

C. Kies's Value			A.Fowler's Value		Observed Value		
λ(Å)	I	遷移項	λ(Å)	I	λ(Å)	I	ν(cm⁻¹)
1686.83	4	$3p\,{}^3P_2$—$6s\,{}^3P_2$	1686.87	1	1686.86	2	59281.7
1682.86	3	$3p\,{}^3P_1$—$6s\,{}^3P_2$	1682.70	1	1682.68	1	59429.0
1676.80	1	$3p\,{}^3P_0$—$6s\,{}^1P_1$	1676.83	0			
1675.23	4r	$3p\,{}^3P_2$—$6s\,{}^3P_2$	1675.24	3	1675.28	1	59691.5
1672.60	3	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^3P_1$	1672.62	2	1672.60	3	59787.2
1671.11	2	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3P_2$	1670.91	2			
1968.52	3	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3P_1$	1668.53	1	1618.49	3	59934.4
1667.63	3	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3P_0$	1667.66	1			
1666.36	2	$3p\,{}^3P_0$—$5d\,{}^3P_1$	1665.40	1	1666.34	2	60011.8
1664.54	2	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^1D_2$	1664.51	1			
1660.47	0	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^1D_2$	1660.44	0			
1653.36	1	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^3F_2$	1653.28	1			
1651.05	0	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^3F_2$	1651.02	0			
1633.99	3	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^3D_2$					
1633.90	4	$3p\,{}^3P_2$—$5d\,{}^1F_3$	1633.95	1n			
1633.15	2r	$3p\,{}^3P_1$—$5d\,{}^1P_1$	1633.04	0n	1633.26	2	61227.2
1631.11	4r	$3p\,{}^3P_0$—$5d\,{}^1P_1$	1631.39	0n	1631.07	1	61309.4
1630.15	7r	$3p\,{}^3P_1$—$6d\,{}^3D_2$					
1629.96	8r	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^3D_3$			1629.89	4	61353.8
1629.47	7r	$3p\,{}^3P_2$—$7s\,{}^3P_2$	1629.33	1	1629.39	4	61372.7
1627.70	2	$3p\,{}^3P_1$—$6d\,{}^3D_1$	1627.83	00	1627.70	0	61436.4
1627.03	1	$3p\,{}^3P_1$—$7s\,{}^3P_0$	1627.15	00	1626.92	0	61465.8
1625.71	5r	$3p\,{}^3P_0$—$6d\,{}^3D_1$					
1625.58	1	$3p\,{}^3P_1$—$7s\,{}^3P_1$	1625.68	2n	1625.65	4	61513.9
1623.34	0	$3p\,{}^3P_2$—$7s\,{}^3P_2$			1623.33	0	61601.8
1622.87	4r	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^3P_2$	1622.79	2n	1622.83	4	61620.7
1620.39	3	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^3P_1$	1620.39	1	1620.35	3	61715.1
1619.53	1	$3p\,{}^3P_1$—$7s\,{}^3P_2$					
1619.00	0	$3p\,{}^3P_1$—$6d\,{}^3P_2$					
1616.55	3	$3p\,{}^3P_1$—$6d\,{}^3P_1$	1616.55	1	16.1657	3	61859.4
1615.89	3	$3p\,{}^3P_0$—$7s\,{}^1P_1$	1615.94	1	1615.92	3	61884.3
1614.60	1	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^1D_2$	1614.63	1			
1614.55	3	$3p\,{}^3P_0$—$6d\,{}^3P_1$					
1608.92	2	$3p\,{}^3P_2$—$6d\,{}^3F_2$	1609.02	0			
1605.87	1	$3p\,{}^3P_1$—$6d\,{}^3F_2$	1605.86	0			

Table I (cont.)

C. Kies's Value			A.Fowler's Value		Observed Value		
λ(Å)	I	遷移項	λ(Å)	I	λ(Å)	I	ν(cm−2)
1597.99	3	$3p^3P_2-6d^1F_3$	1597.99	1	1597.95	2	62580.2
1597.83	2	$3p^3P_2-8s^3P_1$					
1595.82	1	$3p^3P_2-7d^3D_2$					
1595.50	1	$3p^3P_1-8s^3P_0$	1595.21	0			
1594.92	4r	$3p^3P_2-8s^3P_2$			1594.90	0	62700.0
1594.53	5r	$3p^3P_2-7d^3D_3$	1594.25	1	1594.47	0	62716.8
1592.45	1	$3p^3P_1-7d^3D_1$					
1592.35	3r	$3p^3P_1-7d^3D_2$			1592.36	0	62799.9
1592.15	3r	$3p^3P_0-8s^3P_1$	1592.27	1			
1591.17	0	$3p^3P_1-8s^3P_2$			1591.19	1	62846.0
1590.49	2r	$3p^3P_0-7d^3D_1$	1590.60	0	1590.46	1	62876.9
1589.60	1	$3p^3P_2-8s^1P_1$					
1586.76	1				1586.72	0	63023.1
1586.00	1	$3p^3P_1-8s^1P_1$			1586.03	0	63050.5
1584.27	0	$3p^3P_2-7d^1D_2$			1584.23	0	63122.1
1583.97	0	$\begin{cases} 3p^3P_0-8s^1p_1 \\ 3p^3P_2-7d^3F_3 \end{cases}$			1583.97	0	63132.5
1580.28	0						
1576.76	1	$3p^3P_2-7d^1F_3$					
1574.69	2						
1573.85	1r	$3p^3P_2-8d^3D_3$					
1565.30	1	$3p^3P_0-9s^1P_1$					

Note; In the Kies's Values the ware langths of these which exist befwesn 181.23~1976.96 Å are Measured in air.

C. Kies's: J. Research Nat. B. S. **21** 185 (1938)

A. Fowler: Phil. Trans. Ray. Soc. London A **225** 1 (1925)

Table II

Observed Value			Odserved Value in Emission			Observer
I	λ(Å)	ν(cm−1)	I	λ(Å)	Remark	
1	1817.34	55054.7	2	1817.42	$3p^2P_{3/2}-3p'^2D_{3/2}$	Kiess
3d	1816.77	55042.7	8	1816.94	$3p^2P_{3/2}-3p'^2D_{5/2}$	〃
3d	1807.90	55312.8	8	1808.01	$3p^2P_{1/2}-3p'^2D_{3/2}$	〃
			6d	1711.0		Fowler
			3d	1563.1		〃
5dd	1533.51	65209.9	5	1533.44	$3p^2P_{3/2}-4s^2S_{1/2}$	Kiess
3dd	1526.49	65509.8	4	1526.70	$3p^2P_{1/2}-4s^2S_{1/2}$	〃
			3	1485.4		Fowler
			1	1438.9		〃
			1	1408.8		〃
4d	1353.70	73871.6	3	1353.75	$3p^4P_3-4s^4P_2$	Bowen(2)
3d	1352.60	73931.7	3	1352.68	$3p^4P_3-4s^4P_1$	〃
2d	1350.50	74046.6	3	1350.58	$3p^4P_2-4s^4P_1$	〃
3d	1349.98	74075.2	4	1350.07	$3p^4P_1-4s^4P_2$	〃
3d	1348.54	74154.3	3	1348.55	$3p^4P_1-4s^4P_2$	〃
3d	1346.85	74247.3	3	1346.92	$3p^4P_2-4s^4P_3$	Bowen(2)
5d	1309.27	76379.0		1309.28	$3s^2p^2P_2-3sp^{22}S$	Bowen(1)
2d	1304.26	76671.8		1304.41	$s^2p^2P_1-sp^{22}S$	〃
			10	1265.04		Fowler
4d	1260.27	79348.1	8	1260.66		〃
2d	1251.30	79916.9		1251.17	$3p^4P_3-(3p)^{34}S$	Bowen(1)
2d	1248.35	80105.7		1248.48	$3p^4P_2-(3p)^{34}S$	〃
2d	1246.67	80213.7		1246.75	$3p^4P_1-(3p)^{34}S$	〃
3d	1197.34	83518.4	3	1197.79		Fower
3d	1194.40	83724.0	5	1194.89		〃
2d	1193.22	83806.8	3	1193.63		〃
2d	1190.30	84012.4	4	1190.80		〃
5d	1023.68	97685.8		[1023.75]		Fower
3d	1020.68	97983.9		[1020.75]		〃
			1	993.09		〃
			0	990.32		〃

Fowler: Phil. Trans. A. **225** 1 (1925)

Bowen(2): Phys. Rev. **39** 8 (1932)

Bowen(1): Phys. Rev. **31** 34 (1928)

Kiess: J. Research Nat. BS. **21** 185 (1938)

Table Ⅲ

Observed Valve			Observed Value in emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm^{-1})	I	λ(Å)	ν(cm^{-1})		
5s	1930. 90	51789. 3	10	1930. 93	51788. 5	$2p\,^1D-3s\,^1P$	Paschen &Krüger
3s	1752. 00	57077. 6	8	1951. 9	57030. 9	$2p\,^1S-3s\,^1P$	〃
2	1658. 15	60308. 2	2	1658. 13	60308. 9	$2p\,^3P_2-3s\,^3P_1$	Fowlsr& Selwyn
2	1657. 92	60316. 5	2	1657. 92	60316. 5	$2p\,^3P_1-3s\,^3P_0$	〃
3	1657. 36	60336. 9	2	1657. 37	60336. 6	$2p\,^3P_1-3s\,^3P_1$	〃
5	1657. 00	6035. 00	3	1657. 01	60349. 7	$2p\,^3P_1-3s\,^3P_2$ $2p\,^3P_1-3s\,^3P_2$	〃 〃
3	1656. 28	60376. 3	2	1656. 27	60376. 6	$2p\,^3P_1-3s\,^3P_2$	〃
2	1561. 37	64046. 3	5	6561. 381	64045. 9	$2p\,^3P_2-2p'\,^3D_3$	〃
1	1560. 67	64075. 0	4	1560. 660	64075. 5	$2p\,^3P_1-2p'\,^3D_2$	〃
1	1560. 30	64092. 0	3	1560. 267	64091. 6	$2p'\,^3P_0-2p'\,^3D_1$	〃
1	1481. 76	67487, 3	7	1481. 771	67487. 4	$2p\,^1D-3d\,^1D$	〃
2	1467. 42	68146. 8	3	1467. 450	68145. 4	$2p\,^1D-4s\,^1P$	〃
5	1463. 34	68537. 3	6	1463. 328	68337. 4	$2p\,^1D_2-3d\,^1F_3$	Paschen &Krüger
2	1459. 06	68537. 3	2	1459. 052	68537. 5	$2p\,^1D_2-3d\,^1P_1$	〃
5	1355. 83	73755. 6	6	1355. 825	73755. 8	$2p\,^1D_2-4d\,^1F_3$	〃
5	1329. 63	75208. 9	10	1329. 583	75211. 6	$2p\,^3P_2-2p'\,^3P$	Fawler& Selwyn
4	1329. 14	75236. 6	4	1329. 100	75238. 9	$2p\,^3P_1-2p'\,^3P$	〃
2	1328. 83	75254. 2	6	1328. 839	75253. 7	$2p\,^3P_1-2P'\,^3P$	〃
3	1311. 40	76254. 4	8	1311. 374	76255. 9	$2p\,^1D_2-5d\,^1F$	Paschen &Krüger
Observed Value			Observed Value in emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm^{-1})	I	λ(Å)	ν(cm^{-1})		
1	1288. 45	77612. 6	5	1288. 455	77613. 0	$2p\,^1D_2-6d\,^1F$	Paschen &Krüger
2	1280. 87	78071. 9	4	1280. 893	78070. 4	$2p\,^3P_1-4s\,^3P_1$	〃
2	1280. 64	78086. 0	2	1280. 646	78085. 6	$2p\,^3P_1-4s\,^3P_0$	〃
3	1280. 38	78101. 8	6	1280. 355	78103. 4	$2p\,^3P_2-4s\,^3P_2$	〃
2	1280. 16	78115. 2	2	1280. 154	78115. 6	$2p\,^3P_0-4s\,^3P_1$	〃
2	1279. 92	78129. 9	5	1279. 898	78131. 3	$2p\,^3P_1-4s\,^3P_2$	〃
2	1279. 25	78170. 8	6	1279. 251	78170. 7	$2p\,^3P_1-2p'\,^1D$	〃
2	1277. 76	78262. 0	3	1277. 766	78261. 6	$2p\,^3P_2-3d\,^3D_2$	〃
5	1277. 55	78274. 8	10	1277. 617	78270. 7	$2p\,^3P_2-3d\,^3D_3$	〃
5	1277. 28	78291. 4	9	1277. 280	78291. 4	$2p\,^3P_1-3d\,^3D_2$	〃
2	1261. 14	79293. 3	7	1261. 146	79293. 0	$2p\,^3P_1-3d\,^3P_2$	〃
2	1260. 99	79302. 8	6	1260. 993	79302. 5	$2p\,^3P_1-3d\,^3P_1$	〃
2	1260. 72	79319. 8	4	1260. 745	79318. 2	$2p\,^3P_0-3d\,^3P_1$	〃
1	1189. 61	84061. 2	6	1189. 660	84057. 6	$2p\,^3P_2-4d\,^3P_2$	〃
0	1189. 50	84068. 9	4	1189. 556	84065. 0	$2p\,^3P_2-4d\,^3P_1$	〃
1	1189. 04	84101. 5	3	1189. 074	84099. 1	$2p\,^3P_1-4d\,^3P_1$	〃
0	1188. 91	84110. 7	1	1188. 935	84108. 8	$2p\,^3P_0-4d\,^3F_1$	〃
4	1157. 99	86667. 9	7	1158. 017	86356. 3	$2p\,^3P_1-5d\,^3D_2$	〃
5d	1139. 78	87736. 2	6	1139. 794	87735. 2	$2p\,^3P_1-6d\,^3D_2$	〃

Paschn and Krüger Ann. d. Phys. **7** 1 (1930)
Fowler and Selwyn Proc. Roy. Soc. **118** 34 (1928)

Table Ⅳ

Observed Value			Obselved Value in emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm^{-1})	I	λ(Å)	ν(cm^{-1})		
2	1037. 04	96428. 3	7	1037. 021	964301	$2p\,^3P_2-2p'\,^3S_1$	Fowler & selwgn
2	1036. 40	96487. 8	5	1036. 336	964938	$2p\,^3P_1-2p'\,^3S_1$	

Fowler and Selwyn: Proc. Roy. Soc. **120** 312 (1928)

Table Ⅴ

Obselved Value			Observed Value in Emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm^{-1})	I	λ(Å)	ν(cm^{-1})		
3	1306. 03	76567. 9	9	1306. 038	76567. 22	$2s^22p^4\,^3P_0-2s2p^3s\,^3S_1$	Boyce& Rieke
3	1304. 86	76636. 6	11	1304. 864	76635. 87	$2s^22p^4\,^3P_1-2s2p^3s\,^3S_1$	〃
4	1302. 19	76793. 7	12	1302. 192	76794. 00	$2s^22p^4\,^3P_2-2s2p^3s\,^3S_1$	〃
3	1217. 62	82127. 4	10	1217. 645	82125. 74	$2p\,^1S_0-3s\,(^3P)\,^1P_1$?	〃
Observed Value			Observed Value in Emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm^{-1})	I	λ(Å)	ν(cm^{-1})		
3	1152. 14	86795. 0	3	1152. 139	86795. 1	$2p\,^1D_2-3s\,(^3P)\,^1P_1$?	Eke-fors
3	1041. 70	95996. 9		1041. 688	95998. 0	$2p\,^3P_0-2p^3(^4S)4s\,^3S$	Boyce
4	1040. 93	96067. 0		1040. 943	96066. 73	$2p\,^3P_1-2p^3(^4S)4s\,^3S$	〃
3	1039. 26	96222. 3		1039. 233	96224. 8	$2p\,^3P_2-2p^3(^4S,4s\,^3S$	〃

Table V (cont.)

Observed Value			Observed Value in Emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)	I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)		
3	1028.34	97244.1		1028.266	97260.5	$2p^3P_0-2p^3({}^4S)3d^3D$	Boyce
3	1027.41	97332.1		1027.441	97329.2	$2p^3F_1-2p^3({}^4S)3d^3D$	〃
5	1025.71	97493.4		1025.775	97487.3	$2p^3P_1-2p^3({}^4S)3d^3D$	〃
4	999.49	100051.	6	999.494	100050.6	$2p^1D_2-2p^3({}^2p)3s^1P$	Boyce & Rieke
3	990.14	100996.	3	990.121	100997.8	$2p^3P_1-({}^2D)3s^3D$	〃
3	988.77	101136.	8	988.775	101135.2	$2p^3P_2-({}^2D)3s^3D$	〃
3	978.89	102157.		978.618	102184.9	$2p^3P_2-5s^3S$?	Boyce
2	977.96	102254.		977.961	102253.6	$2p^3P_1-5s^3S$	〃
2	976.45	102412.		976.451	102411.7	$2p^3P_2-5s^3S$	〃
4	971.74	102908.		971.747	102907.4		〃
0	952.98	104934.		952.947	104937.6	$2p^3P_0-6s^3S_1$	〃
1	952.32	105007.		952.323	105006.4	$2p^3P_1-6s^3S_1$	Boyce
1	950.89	105165.		950.891	105164.5	$2p^3P_2-6s^3S_1$	〃
1	950.76	105179.		950.739	105181.3		〃
2	950.12	105250.		950.120	105249.9		〃
1	938.06	106603.		938.026	106606.8		〃
1	937.85	106627.		937.848	106627.1		〃
2	936.65	106764.		936.636	106765.1		〃
2	935.22	106927.	4	935.183	106930.9		Boyce & Rieke
3	921.96	108465.		922.02	108457.	$2p^1D_2-({}^2D)3d^1F_3$	Frerichs
2	879.59	113689.	1	879.520	113698.4	$2p^3P_0-3s^3P_1$	Edlén
4	879.06	113758.	1	879.077	113755.7	$2p^3P_1-3s^3P_2$	〃
3	877.86	113913.	2	877.863	113913.0	$2p^3P_2-3s^3P_2$	〃

Ekefors: Zeits. für Phys. **63**, 437 (1930).
Boyce and Rieke: Phys. Rev. **47**, 653 (1935).
Edlén: Zeits. für Phys. **85**, 85 (1933).

Boyce: J. O. S. A. **26**, 133 (1936).
Frerichs: Phys Rev. **36**, 398 (1930).

Table VI

Obrerved Value			Observed Value in Emission			Remark	Observer
I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)	I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)		
1	1200.71	83284.1	4	1200.706	83284.33	${}^4S-{}^4P_{5/2}$	Boyce & Rieke
1	1200.22	83318.1	5	1200.220	33318.06	${}^4S-{}^4P_{3/2}$	〃
1	1199.56	83363.9	6	1199.547	33364.80	${}^4S-{}^4P_{1/2}$	〃
0	887.33	11269.8		887.461	11268.00		Boece & Rieke
0	886.75	11277.1		886.344	112823.01		〃

Boyce and Rieke: Phys. **47**, 657 (1935)
Boyce: J. O. S. A. **26**, 133 (1936)

Table VII

Observed Value			Observed Value in Emission			Remank	Observer
I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)	I	λ(Å)	ν(cm⁻¹)		
0	1084.57	92202.4	9	1084.579	92201.674	${}^3P_1-{}^3D_2$	Boyce & Rieke
0	1084.02	92249.2	7	1083.991	92256.88	${}^3P_0-{}^3D_1$	〃

Boyce and Rieke: Phys. Rev. **47**, 653 (1935)

Table VIII

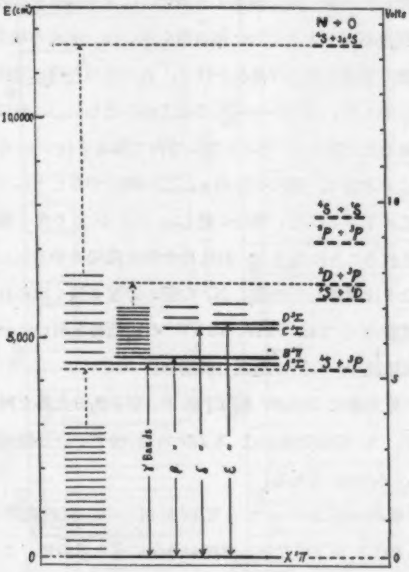
λ(Å)	I	ν(cm⁻¹)	λ(Å)	I	ν(cm⁻¹)	λ(Å)	I	ν(cm⁻¹)
1639.84	2	60981.6	1116.51	1	89564.8	897.94	1	111366
1637.86	2	61055.3	1116.29	1	89582.5	878.29	2	113857.6
1636.61	1	61101.9	1090.78	0	91677.5	850.23	2	117615.2
1229.31	2	81340.4	1090.58	0	91694.3	849.58	2	117705.2
1228.69	1	81387.5	1082.41	2	92386.4	848.15	2	117903.7
1228.57	1	81395.4	1057.53	3	94560.0	845.87	3	118221.5
1228.47	1	81402.1	1057.02	3	94605.5	743.79	3	134446.5
1227.54	1	81463.7	1053.82	1	94892.9			
1224.23	1	81684.0	1029.35	2	97148.6			
1222.57	1	81794.9	1008.56	0	99151.3			
1163.33	1	85960.1	1000.51	1	99949.1			
1161.13	1	86123.0	1000.08	3	99992.0			
1153.83	1	86667.9	995.82	3	100420.			
1153.16	1	86718.2	978.89	1	102156.5			
1151.63	1	86833.4	898.27	1	111325.1			

Ⅳ　一酸化窒素γ一帯（$A^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi$）の解析

小　川　　勝

1. 緒　言

一酸化窒素（NO）の電子項については $X^2\Pi$, $A^2\Sigma$, $C^2\Sigma$, $D^2\Sigma$ の五つが既によく知られている1)．そしてこれ等の間の遷移による帯系には γ, β, δ, ε と呼ばれるものが現われ，何れも基底狀態 $X^2\Pi$ に關係しているので，これ等の帶スペクトルは皆發揮及び吸收スペクトルとして觀測されている．エネルギー準位及び帶の名稱を Fig. 1 に示す．Fig. 1 に示された樣に勵起狀態にある四つ（A, B, C, D）の電子項は互に接近しており，且つ何れも豫想される解離エネルギー（5.29 eV）よりも稍高い．從つて基底狀態の原子に解離する分子狀態の中適當なものが Wigner-Witmer の方法で豫期せられると，觀測せられたあらゆる帶系が大なり小なり夫々の振動狀態に於て前期解離を起す可能性が考へられる．



Eig. 1. Energy level of NO molecul.

Kaplan2) は當時の實驗結果を比較考慮した後 β に屬する發揮帶の中に $v'\geqq 4$ に關係しているものが觀測されない事から $B^2\Pi$ の $v'=4$ の近傍に前期解離があるのではないかと言つている．Flory と Johnston3) は NO の光化學反應を研究し，NO 分子が δ-帶系の（1–0），（2–0）帶に相當する光によつて解離することを認めた．そしてこの實驗から δ-帶系の上位項 $C^2\Sigma$ は $v\geqq 1$ で前期解離を起していると結論した．田中4) は極端紫外部に於ける NO の吸收スペクトルを撮影し，δ-帶系の中 $v'\geqq 1$ に關係している帶が異常に强い强度をもつている事，及び $v''=0$, v' progression に於て $v'\geqq 3$ に關係している帶が現われない事から Flory-Johnston の結果を支持している．

γ-帶系は相當古くから研究されている．Leifson5) は極端紫外部に於て NO の吸收帶を最初に研究した。その結果によると γ-帶の v' progression（$v''=0$）は $v'=3$ 迄現はれ，これに續いて短波長側に殆んど同じ間隔を持つた新しい progression（この帶は其後 Birge6) によつて ε-帶と名命されたらしい）が現われることを見出している．Herzberg と Mundie7) はこの Leifson の結果を再檢討して，新しい progression は實は γ-帶の續きであつて，$v'=3$ と 4 との間で强度分布に異常な差のある事及び間隔に不規則性が現われるのは $v'=4$ で前期解離が起つている爲であると說明した．そして Kaplon, Flory 及び Herzberg の夫々 β, δ, γ-帶に於ける前期解離は最底の解離狀態 N(^4S)+O（^3P）によつて作られる不安定狀態に起因していると考へた．

最近 Gaydon8)9) は窒素ガスに極小量の酸素を混入したものを種々の方法で放電し，1,950～3,000 Å の範

---

1)　他の電子項については次の文獻：Y. Tanaka: Sc. Rep. I. P. C. R., **42** (1944), 49, 及び文獻（4）參照。
2)　J. Kaplan: Phys. Rev., **37** (1931), 1406.　3)　P. J. Flory & H. L. Johnston: J. Am. Chem. Soc., **57** (1935), 2641.　4)　Y. Tanaka: J. S. R. I., **43** (1949), 160.　5)　S. W. Leifson: Astrophys. J., **63** (1926), 73;　6)　R. T. Birge: Trans. Farad. Soc., **25** (1929), 707.　7)　G. Herzaerg & L. G. Mundie: J. Chem, Phys., **8** (1940), 263.　8)　A. C. Gaydon: Proc. Phys. Soc., **95** (1944). 56.　9)　A. C. Gaydon: Proc. Phys. Soc., **96** (1944), 160.

圍でその發揮スペクトルを撮影して解析を行つている．彼の結果によると先づ第一に γ,β 帶に於て共に $v'\geqq 4$ に關係している帶を見出している．この事は γ,β 帶の上位の電子項に於て共に $v'=4$ に前期解離が起つているとする Kaplan 及び Herzberg の考方を否定する事になる．又彼は γ-帶について，その上位 $^2\Sigma$ 項に於ける $\Delta G_{v+1/2}:v$ 曲線を描くと $v'=3,4$ 間に於て不連續になつている事，又强度分布が Flanck-Condon 分布から著るしくづれる事から $v'=4$ と考えている狀態は Leifson が解析した樣に γ-帶に屬していない新しい帶系であると考へた．更に彼はこれ等の帶の回轉線解析を行い，分子常數を決定することによつてこの考への正しいことを證明した．從つて γ,β-帶については夫々 Herzberg 及び Kaplan の提唱する前期解離を改めなくてはならない．Gaydon10) は又別に same spaces の non crossing rule を用いることによつて從來認められていた窒素の解離エネルギー 7.38 eV を 9.76 eV にし，そしてこの値と酸素の解離エネルギー 5.08 eV とを組合せることによつて NO の解離エネルギーは 6.49 ev でなくてはならないと言つている．（從來認められていたものは 5.29 ev）.然し最近 Flory11) は彼の實驗の正しいことを確認し δ-帶に於ける前期解離の存在を主張している．（窒素の解離エネルギーについての Gaydon の値は Herzberg12) 及び Kaplan13) によつて實驗的に再檢討されているが，二人共 Gaydon の値は餘り高過ぎると言つている）．

筆者は Gaydon とは全く獨立に ε-帶の存否を確める目的で NO の發揮帶について 1,950～3,300 Å に亙つて研究を續けて來た．その結果の一部は旣に日本物理學會の年會に報告した．今回は γ-帶及び ε-帶について，その回轉線解析を行い分子常數を決定して從來求められていたものと比較し ε-帶の存在を確めた．

2. 實驗裝置及び實驗方法

窒素の中に微量の酸素が混入していても，これに放電を行うと NO の帶スペクトルが强く現われる．從來 NO のスペクトルの研究にはこの種の混合物か又は NO_2 の樣な化合物を減壓の下で放電するか14)，或は活性窒素を用いてこれ等のガスを勵起する方法15) が多く用いられている．（β 及び δ-帶の場合は殆んどこの方法による）． 減壓下で混合ガスを勵起させると同じ波長範圍に N_2 の强い發揮帶が現われるし，又 NO_2 を用いると自己吸收によつて目的の波長範圍に現われる帶の强度が著しく落ちる．そこでこの實驗では NO ガスを用いた．このガスの發生裝置及び淸淨方法は前の報告16) と全く同じである．放電管も前と同じものを用いたが弱い帶を撮影する場合には水冷裝置をつけて，電流密度を大きくした別の管を用いた．何れの場合も常に管內にガスの流れを作り，且つその方向は分光器に面している方から入れて他方から出した．これは出來るだけ新しい NO が常に管內で勵起されている樣にする爲で，流れの方向も，この樣にすることによつてスリットに近い部分に新しい NO がより多く勵起されることになる．一般に化合物を勵起させるとこの分子は解離しその爲に N_2 の帶が非常に强く現われる．電源としては 1 kW，20 kV の變壓器を用い，一次側電流 3～8 A の範圍で放電を行つた．

分光器は Hilger 製 E_1 型 E_2 型水晶分光器を用いた。E_1 型分光器では 2,220 Å 近傍でその分散は約 1.7 Å/mm である．

乾板は富士プロセス乾板を用いた．波長範圍が 2,300 Å 以下になると感度が急激に落ちるので，この範圍を撮影する場合は鑛油で增感したものを用いた．一般に油增感を行うと回轉線の尖銳度が惡くなる．そこで種々の油について試驗して見たが，多くの場合尖銳度と感度が相反している．從つて目的によつて適當なものを撰ばなくてはならない．この實驗に用いた油は尖銳度，感度共に割合よいものであるが長時間の露出を行う際揮發してしまう缺點があつた．

露出時間は E_2 型のものでは 10 分～1 時間，E_1

---

10) A. C. Gaydon: Naturl, London, **153** (1944), 407. 11) P. J. Flory: J. Chem. Phys., **14** (1946), 212. 12) G. Herzberg & L. Herzberg. Nature, **161** (1948), 283. 13) J. Kaplan: phys. Rev., **78** (1950), 93. 14) W. H. Bair: Astrophys. Journal, **52** (1920), 301. 15) F. A. Jenkins, H. A. Barton & R. S. Mulliken: Phys. Rev. **30** (1927), 150. R. Schmdi: Zeits. f. Phys., **64** (1930), 279. 16) Y. Tanakah & M. Ogawa: J.S. R. I., **44** (1949), 1.

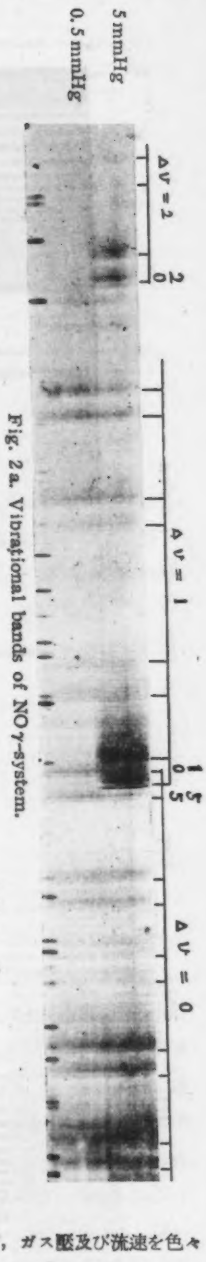

5 mmHg
0.5 mmHg
Δν = 2
Δν = 1
Δν = 0
2 0
1 0
1 5
5 5

Fig. 2a. Vibrational bands of NO γ-system.

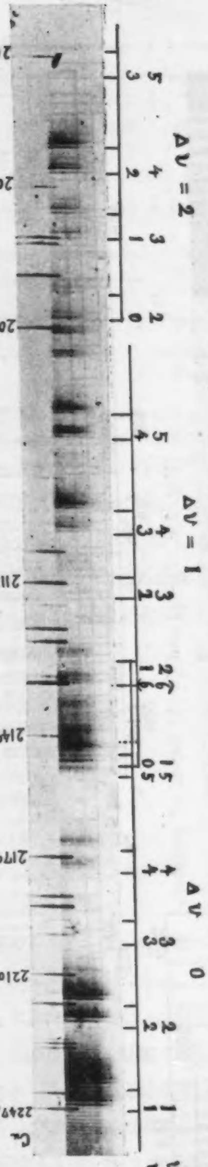

2000
2025
2055
2112
2149
2179
2210
2247Å
Cu
Δν = 2
Δν = 1
Δν 0
5 3
4 2
3 1
2 0
5 4
4 3
3 2
2 1
1 0
1 5
0 5
4 4
3 3
2 2
1 1
v′
v″

Fig. 2b. Vibrational bads of NO γ-system.

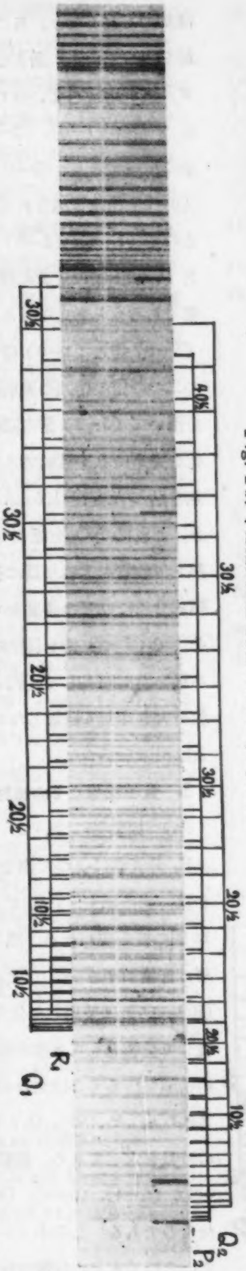

30%
40%
30%
20%
30%
10%
20%
10%
20%
10%
R₁
Q₁
Q₂
P₂

Fig. 2c. (2–3) band of γ-system.

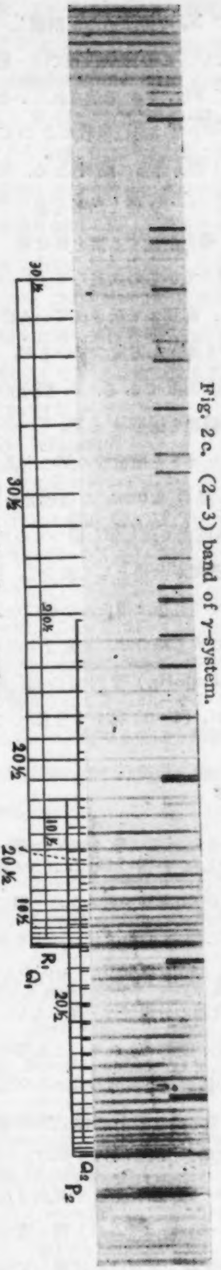

30%
30%
20%
20%
10%
20%
10%
R₁
Q₁
20%
Q₂
P₂

Fig. 2 d. (0–3) band of γ-system.

型のものでは λ>2,300 Å の範圍は 30 分〜4 時間を要し，λ<2,300 Å では，この油で增感して 30 分〜15 時間を要した．例えば 2,158 Å に現われる (5〜5) 帶の回轉線の解析に必要な濃度を得る爲には，10〜15 時間の露出が必要であつた．

最初 E_3 型分光器を用いて，ガス壓及び流速を色々變えて撮影した．强い强度を得る爲には絶えずガスを少しずつ流すことが必要で，而もガス壓が大體 1 mm Hg の時が最も强く現われた．可視部に現われる NO 特有の帶16) が强く現われる時は，β-帶も强いが γ-帶

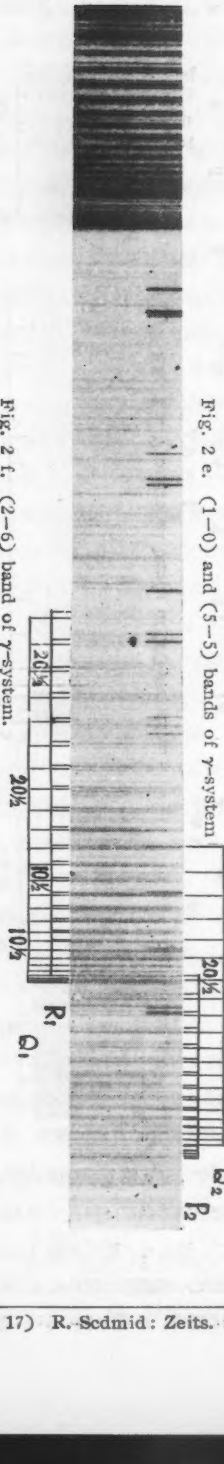


Fig. 2 f. (2–6) band of γ-system.

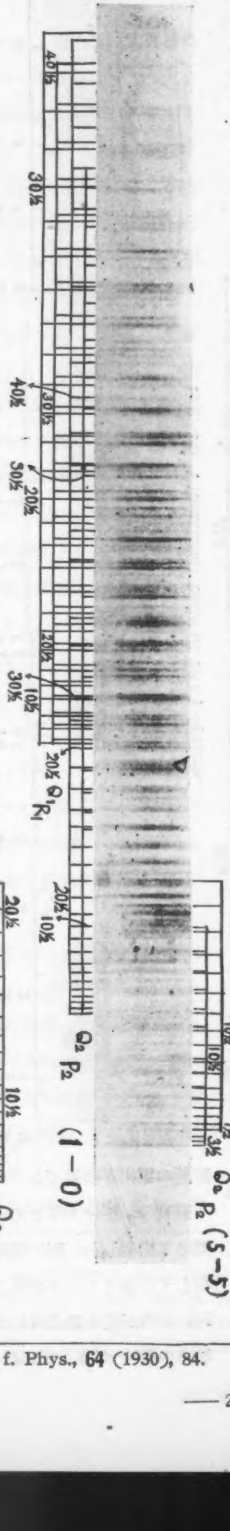


Fig. 2 e. (1–0) and (5–5) bands of γ-system.

は却つて弱くなり，且つ N_2 の帶は殆んど消滅して痕跡が殘つているに過ぎない．この様な狀態では一般にガス壓が比較的高いので Fig. 2 a で示されている樣に γ-帶の (1–0)，(2–0) 帶は自己吸收によつて完全に消滅するし，(0–0) 帶も非常に弱くなる．所が (0–0) 帶は豫想される (4–5) 帶と殆んど重つているので (1–0)，(2–0) 帶が消滅する事を併せ考へると (0–0) 帶の位置に殘つているのは恐らく (4–5) 帶であろうと考えられる．寫眞 a で示されている樣に (5–5) 帶と (1–0) 帶も亦殆んど重つているが，この二つの帶の帶頭の區別は明瞭である．E_1 型分光器を用いて (5–5) 帶の回轉線を撮影する際，(1–0) 帶を完全に除く目的でスリットと放電管の間に水晶の窓を貼つた直徑 1.6 cm 長さ 8.0 cm の吸收管を置き，これに NO を種々の壓力で流し乍ら撮つてみた．然し吸收管を入れた爲に强度が全體として減少し，回轉線分析に必要な濃度をもつ乾板は得られなかつた．そこで (5–5) 帶を目的にする場合は，放電管中のガス壓を特に高くして (約 1 mmHg) 管內での自己吸收を大きくして撮影したが，(1–0) 帶を十分除くことは出來なかつた．

3. 實驗結果とその檢討

(a) 振動帶について

E_2 分光器によつて測定した γ-帶の Deslandres 表を第一表に示す．γ-帶は $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ 遷移であるから一般に 12 個の枝が現われる．然し $^2\Sigma$ 狀態のスピンによる分離は非常に小さいので $(P_2, {}^{P}Q_{12})(Q_2, {}^{Q}R_{12})({}^{Q}P_{21}, Q_1)({}^{R}Q_{21}, Q_1)$ は使用した分光器の分散では分離しない．從つて全體として 8 個の枝が觀測せられる．これ等の中帶頭を作るものは夫々の振動帶で長波長側から $^{O}P_{12}$，$(P_2 {}^{P}Q_{12})$，P_1，$({}^{Q}P_{21}, Q_1)$ である．表中には之等帶頭の波長を示してある．振動帶の中 (5–6)，(5–7)，(5–8)，(6–4)，(6–6)，(6–8) 帶は新しく見出されたものである．この中 (6–6) 帶は (2–1) 帶と重つているので大きい分散の分光器で見なければ果して (6–6) 帶であるか疑わしい．$v' \leqq 3$ の振動帶の强度分布は Schmid17) の求めた Franch-Condon の Parabola

---

17) R. Scdmid: Zeits. f. Phys., **64** (1930), 84.

と一致しているが $v'\geqq 4$ の強度分布は一致しない．例へば Fig. 2 b で判る様に，同じ sequence では $v'=4$ に關係する帶は $v'=3$ のそれに比較して遙かに强いし，又 (5−5), (5−4) 帶は夫々 (3−3), (3−2) 帶よりも强い．(5−3) 帶は撮影した範圍の中最も短波長側にあつて乾板の感度が低下している處なので，長波長側の (3−1) 帶とその强度を比較することは無理であると思われる．この强度分布の異常性は Herzberg 及び Mundie の言う樣に $v'=4$ で前期解離が起ると考へては說明されない．もし前期解離が起ると假定すると $v'\geqq 4$ の帶は逆に急激に弱くならなくてはいけない．

(b) 回轉線解析

E_1 分光器を用いて測定したものについて回轉線解析を行つた帶は (0−0), (0−1), (0−2), (0−3), (0−4), (0−5), (0−6), (1−0)˙ (1−1), (1−4), (1−5), (1−6), (2−2), (2−3), (2−6), (2−7), (2−8), (3−4), (4−4), (5−5) の 20 個である．これ等の多くは既に Schmid[17][18], Guillery[19] 等によつて解析されてゐるが，この中 (1−6), (2−7), (2−8), (5−5) 帶の 5 個は今回新らしく解析したものである．之等の帶の回轉線の測定値は Table 2. に示してある．

γ-帶は $A^2\Sigma - X^2\Pi$ 遷移によるものである．$^2\Sigma$ 項の回轉エネルギーは次式で表わされる．

$$F_1(K)=B_vK(K+1)-D_vK^2(K+1)^2+\cdots\cdots+\gamma/_2K,\quad J=K+{}^1/_2 \tag{1}$$

$$F_2(K)=B_vK(K+1)-D_v(K+1)^2+\cdots\cdots-\gamma/_2(K+1),\quad J=K-{}^1/_2, \tag{2}$$

玆に $B_v=B_e-\alpha_e(v+{}^1/_2)+\cdots\cdots, D_v=D_e+\beta_e(v+{}^1/_2)+\cdots\cdots,$ (3)

$B_e=\dfrac{h}{8\Pi^2c\mu r_e^2}$ であり $\gamma, \alpha_e, \beta_e$ は常數である．

$^2\Pi$ 項の回轉エネルギーは (Hund Case a の場合)

$$F(J)=B_v[J(J+1)-\Omega^2+S(S+1)-\Sigma^2]-D_v]^2(J+1)^2+\cdots\cdots \tag{4}$$

で表わされる．選擇律 $\Delta K=0, \pm 1, \Delta J=0, \pm 1$ により Fig. 3 に示す樣に ${}^OP_{12}, P_2, {}^RQ_{12}, Q_2, {}^QR_{12}, R_2, P_1, {}^QP_{21}, Q_1, {}^RQ_{21}, R_1, {}^SR_{21},$ の 12 個の枝が現はれる筈である．(こゝで使つた枝の記號と Schmid 或は Guillery のものとの關係を示する次の樣になる．

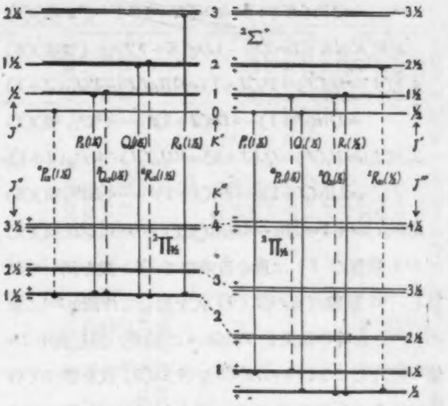


Fig. 3. Rotational energy level diagram showing the transitions for the first line of each in $^2\Sigma\rightarrow{}^2\Pi$ band.

今回の記號	Schmid の記號
${}^OP_{12}(2{}^1/_2)$	$P_1(2)$
$P_2(2{}^1/_2), {}^RQ_{12}(2{}^1/_2)$	$Q_1(3)$
$Q_2(2{}^1/_2), {}^QR_{12}(2{}^1/_2)$	$R_1(4)$
$R_2(2{}^1/_2)$	$R_1'(5)$
$P_1(2{}^1/_2)$	$P_2(2)$
$Q_1(2{}^1/_2), {}^QP_{21}(2{}^1/_2)$	$Q_2(3)$
$R_1(2{}^1/_2), {}^RQ_{21}(2{}^1/_2)$	$R_2(4)$
${}^SR_{21}(2{}^1/_2)$	$R_2'(5)$

觀測の結果 $^2\Sigma$ 項に於けるスピン二重分離は非常に小さくて，夫々 (P_2, Q_{12}), $(Q_2, {}^QR_{12})$, $({}^QR_{21}, Q_1)$, $({}^RQ_{21}, R_1)$ は分離しない．然しこれ等の枝は他のものに比べて强度も强く明瞭であるので，分子常數の計算にはこれ等の枝の測定値を用いた．$^2\Pi$ 項の Λ-型二重分離を一應無視すると次の組合せを用いて夫々 $^2\Sigma, {}^2\Pi$ 狀態に於ける B_v, D_v を求めることが出來る．(得られた Δ_1F 値については Table 2 にまとめてある．)

$$\Delta_1F(K)=\Delta_1F(J-{}^1/_2)=R_1(J)-Q_1(J)={}^RQ_{21}(J)-P_{21}(J)=Q_2(J)-P_2(J)={}^QR_{21}(J)-{}^PQ_{21}(J)$$

---

18) R. Schmir: Zeits. f. Phys., 49 (1928), 428.

19) W. R. Guilley: Zeits. f. phys., 42 (1927), 121,

20) G. Herzberg: Malecular Spestra and Molecular Structure, Vol. 1: Diatomic Molecules (New York: Prentice-Hall Book Co., Inc., (1939), p. 198.

$$=2B_v(K+1)-4D_v(K+1)^3+\cdots(^2\Sigma\ \text{項})\tag{5}$$

$$\Delta_1F(K)/K+1=2B_v-4D_v(K+1)^3+\cdots(^2\Sigma\text{項})\tag{6}$$

$$\Delta_1F(J)=Q_2(J)-P_2(J+1)={}^QR_{12}(J)-{}^PQ_{12}(J+1)$$

$$=2B_v(J+1)-4D_v(J+1)^3+\cdots(^2\Pi^3/_2\ \text{項})\tag{7}$$

$$\Delta_1F(J)=R_1(J)-Q_1(J+1)={}^RQ_{21}(J)-{}^QP_{21}(J+1)$$

$$=2B_v(J+1)-4D_v(J+1)^3+\cdots(2\Pi^1/_2\ \text{項})\tag{8}$$

$$\Delta_1F(J)/J+1=2B_v-4D_v(J+1)^3+\cdots\cdots\ (^2\Pi\ \text{項})\tag{9}$$

$A^2\Sigma$ 狀態の Ev は最小自乘法で (6) 式を用いて計算し，$^2\Pi$ 狀態のものは (9) 式を用いて作圖的20)に求めた．これ等の結果を Table. 4 に示す．但し表中 Dv 値の記入してないものは (5), (7), (8) 式を使つて作圖的に求めたものである．例えば (5−5) 帶に於て $Q_2(7^1/_2)$, $P_2(12^1/_2)$ 線より J の大きい回轉線及び同じ帶に於て $A^2\Sigma-X^2\Pi$ による帶の様は (1−0) 帶のものと重り，波長測定は餘り精しく行われなかつた．從つて $v'=5$ の Bv は (5) 式を使つて得た曲線の傾斜から求めた．

(c) 振動常數その他

振動エネルギー $G(v)$, 及び $\Delta Gv+{}^1/_2$ は次の式で表わされる．

$$G(v)=\omega e(v+{}^1/_2)-xe\cdot\omega e(v+{}^1/_2)^2+\cdots\cdots\tag{10}$$

$$\Delta Gv+{}^1/_2=\omega e-2xe\cdot\omega e-2xe\ \omega e v+\cdots\cdots\tag{11}$$

Table 4. の Bv 値と各枝の線から帶の原點が求められる．その結果を Table 1. に示す．この値と (10) 或は (11) 式を適當に組合せると，振動常數 ωe, $xe\ \omega e$ が求められる．(Table 5 參照)．この様にして諸常數を求める際，$A^2\Sigma$ 狀態のものについては $v'\geqq4$ を含む帶の測定結果は用いなかつた．後に述べる様に，實は $v'\geqq4$ は ε-帶に屬すると考へられるからである．

$X^2\Pi$ 狀態の電子項は $Te+A\Lambda\Sigma$ で表はされ，$\Lambda=1$, $\Sigma=\pm{}^1/_2$ である．上記の諸常數を用いると $^2\Pi^1/_2$, $^2\Pi^3/_2$ に對應する帶系の原點は $\nu_{00}=\begin{matrix}44076.9\ \mathrm{cm}^{-1}(^2\Pi^3/_2)\\44201.0\ \mathrm{cm}^{-1}(^2\Pi^1/_2)\end{matrix}$ となる．從つて $A\doteqdot124.1\mathrm{cm}^{-1}$ となる．この値は Schmid の値 $120.9\ \mathrm{cm}^{-1}$ より大きくて一致しない．これは Schmid の用いた回轉エネルギー表示式と玆に用いたものとが異なることによるものと思われる．

得られた分子常數は Table 5. にまとめて示してある．

(d) $D^2\Sigma$ 項及び ε-帶

$A^2\Sigma$ 狀態の $\Delta Gv+1\ 2$: v 曲線及び Bv : v 曲線を圖示すれば Fig. 4 の様になる．これから明らかな様に，

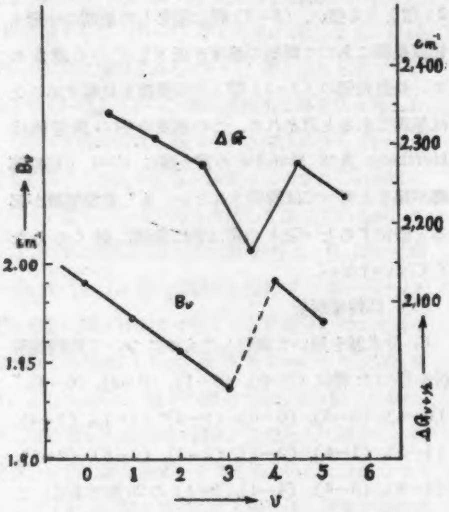


Fig. 4. Bv : v and $\Delta Gv+1\ 2$: v curves of $A^2\Sigma$ state.

$v=4$ に於て兩曲線共に不連續を示している。$v=4$ の振動エネルギーは $v=3$ 以下の曲線から求められる値より約 $80\ \mathrm{cm}^{-1}$ も低い．この値は Herzberg 及び Mundie の言う前期解離と同時に起る perturbation によるものと解釋するには餘りに大き過ぎると思う．B_v の値も $v=4$ で急に大きくなつているし，前述の强度分布の異常性も併せ考えると Gaydon のいう様にこゝで觀測した $v'\geqq4$ は $A^2\Sigma$ 狀態の振動狀態ではなくて，別の電子狀態に屬するものと考える方が良い21)．

觀測した $v'\geqq4$ の帶は Leifron が吸收スペクトルで見出した ε-帶から豫想される位置に略一致するので，$v'\geqq4$ 帶は $D^2\Sigma-X^2\Pi$ 遷移に相當するものと一應考えてよい．從つて $D^2\Sigma$ 狀態の分子常數を求めると Table 5. の様になる．この際 Tale 1. の帶頭から求めた $\Delta Gv+1\ 2$ と帶の原點から求めた $\Delta Gv+1\ 2$ とは略

---

21) Gerö, Shmid & Szily : physica 9, (1944) 144 は吸收帶の研究により，
Rosen : Bull. Soc. Roy. Soc., Liege, Belgium., p. 40 & 49 (1945)
Rosen : phys. Rev., 68 (1945) 124,
} は發揮帶の研究から ε-帶の存在を認めている．

Table. 1 Deslandres table of the γ- and ε-systems. Showing the band origin in cm⁻¹ unit and the band head in A.

v'	v'' / v'	0		1		2		3		4		5		6		7		8		9		
D²Σ	A²Σ	*44076.9*	*1875.8*	*42201.1*	*1847.1*	*40354.0*	*1819.7*	*38534.3*	*1791.2*	*36743.1*	*1761.1*	*31979.0*										
		44201.0	*1876.0*	*42325.0*	*1847.5*	*40477.5*	*1820.0*	*38657.5*	*1791.6*	*36865.9*	*1761.5*	*35101.4*										
		2269.3		2370.2		2478.4		2595.3		2721.9		2859.3		3008.7								
	0	2268.0		2369.0		2477.0		2593.9		2720.5		2857.9		3006.7								
		2262.6		2363.6		2470.9		2587.0		2713.4		2849.6		2997.4								
		2261.8		2362.3		2469.8		2586.1		2711.7		....		....								
		2341.8		*2341.9*								*2341.5*										
		2341.8		*2341.8*						*2341.4*		*2341.9*										
		46418.7	*1875.7*	*44543.0*								*37320.5*	*1735.8*	*35584.7*								
		46542.8	*1876.0*	*44666.8*						*29207.3*	*1761.0*	*37443.3*	*1736.0*	*35707.3*								
	1	2155.3		2245.9				2447.3		2558.6		2679.6		2810.5		2952.0		3106.1		3274.3		2891.6
		2154.0		2244.7				2445.5		2557.3		2678.6		2809.2		2950.5		....				
				2239.7				2439.5		2550.6		2671.4		2801.2		2941.6		....				2904.1
				2238.6				2438.3		2549.8		2669.8		2799.9		2940.5		3092.9				
														2308.6								
														2308.6								
						45004.2	*1819.1*	*43185.1*						*27893.3*	*1707.2*	*36186.1*	*1679.8*	*34506.3*				
						45127.7	*1819.5*	*43308.2*						*38015.9*	*1707.4*	*36308.5*	*1630.2*	*34628.3*				
	2	2053.1		2135.2		2222.8		2316.5				2523.2		2638.9		2763.6		2898.3		3043.7		3202.1
		2051.9		2134.2		2221.7		2315.5				2522.2		2637.8		2762.4		2896.9		....		....
				2129.9		2216.7		2310.0				2515.6		2631.1		2754.7		2888.4		3032.5		3135.1
		2047.8		2128.7		2215.7		2308.9				....		2629.5		2753.2		....		3031.2		
										43670.1												
										43792.7												
	3			2036.4		2115.7		2200.4		2290.7		2386.1										2984.7
				2035.2		2114.7		2199.4		2289.5		2385.6*										....
				2031.2		2110.3		2194.4		2284.2		2379.8*										2973.7
				2030.2		2109.2		2193.4		....		2378.8*										2972.7
										2164.2												
										2164.3												
										45834.3												
										45957.0												
0	4					2023.0		2100.2		2182.3												
						2022.2		2099.2		2181.3												
						2018.0		2094.8		2176.6												
						2017.3		2094.0		2175.6												
												46349.8										
												46472.2										
1	5							2004.5		2078.8		2158.0		2242.2		2331.1		2426.4				
								2003.7		2078.0		2157.1		2241.0		....		2425.7				
								1999.6		2073.6		2152.4		2235.9		2324.8		2419.3*				
								1998.9		2072.9		2151.3		....		2323.8		2418.0*				
2	6									1986.2		δ(0−2)		2135.2				....				
										1985.3		と重る		2134.2				2300.5*				
										1581.8				2629.6				2295.0				
										1980.6				2128.7				2294.4				

大致するので，帯頭から求めた $D^2\Sigma$ 状態の $\Delta G_{1/2}=2,280\ \mathrm{cm}^{-1}$，$\Delta G_{3/2}=2,234\ \mathrm{cm}^{-1}$ から $\omega_e, x_e\omega_e$ を求めた．又 ε-帯系の ν_{00} は Table 1. の $\nu_{44}, \nu_{00}, \nu_{04}$ の値を組合せて求めた．

發揮帯で観測した $v\geqq4$ の帯を ε-帯としたけれども，$A^2\Sigma$ 状態の $v\geqq4$ に前期解離がないと言う理由にはならない．何故なら，$D^2\Sigma$ 状態の $v=0$ は $A^2\Sigma$ 状態の $v=4$ よりも約 80 cm⁻¹ 低く，然もこれ等の帯頭は長波側にある爲，γ-帯の $v'=4$, v''-Progression は ε-帯の $v'=0$, V''-Progression で覆われてしまう．又 γ-帯に於て $v'=4$ が前期解離を起しているとするなら，發揮帯の强度は一般に弱くなり，益々観測が困難になる筈である．從つて γ-帯に於ける前期解離の存否を確める爲には大分散能をもつた分光器で詳しく調べてみる必要がある．田中の眞空分光器でとつた吸收スペクトル4) を見ると γ-帯の (4−0) 帯は非常に複雑な構造を示している．丁度この位置に β-帯の (8−0) が重なるのでこの複雑さは恐らく ε-帯と γ-帯，それに β-帯が重つて現われている爲であろうと思う．

(e) 前期解離

(2−3) 帯の回轉線の强度を調べてみると $P_2(20^1/_2)$, $Q_2(20^1/_2)$, $R_1(20^1/_2)$ で急に强度が減少している樣に見える．(Fig. 2. c 參照)．これは Herzberg 及び Mundie の言ふ不安定狀態 $^2\Sigma$ との間に $v'=2$, $K=21$ に於て前期解離が起つているとすれば一應說明付けられる．$v'=2$ progression に屬する他の帯を調べて見たがその多くは β-帯及び γ-帯の他の帯の線が混合し非常に複雑な樣相を示しているので (2−3) 帯と同じ强度の異常變化を認めることは困難であつた．又 Gaydon10)22) の指示した樣な Same Spaces を持つ電子狀態相互の曲線の交叉には多少考慮を要する點があるので，$v'=2$ progression に於ける强度分布を詳しく調べなくては，以上の事實のみで前期解離を考えることは冒險と思われる．

最後にこの研究に對して並々ならぬ御指導を賜つた田中善雄教授に厚く感謝する．又參考としての別刷を送つていたゞいた G. Herzberg 教授並びに A. C. Gaydon 教授の御厚意に特に深く感謝する．この研究は文部省科學研究費の援助によつて行はれたことを記すと共にその援助に感謝する．

Table. 2. Δ_1F of the $D^2\Sigma$ and $A^2\Sigma$ state.

K \ v	0	1	2	3	4(0)*	5(1)*
0						
1						
2						
3	15.8	16.0	15.8			16.3
4	20.0	19.8	19.6			
5	23.9	23.6	23.5		23.9	23.4
6	27.7	27.6	27.3	27.1	27.7	27.3
7	31.8	31.6	31.3	31.0	31.8	31.3
8	35.8	35.5	35.1	34.9	35.8	35.4
9	39.7	39.5	39.0	38.6	40.1	39.6
10	43.7	43.3	42.8	42.4	43.7	43.1
1	47.7	47.2	46.8	46.6	47.8	47.4
2	51.7	51.2	50.8	50.4	51.4	50.8
3	55.7	55.1	54.7	54.0	55.7	55.6
4	59.6	59.0	58.5	58.0	59.6	59.0
5	63.6	63.0	62.4	61.6	63.7	62.5
6	67.7	66.9	66.4	65.5	67.6	67.0
7	71.5	70.8	70.1	69.3	71.8	71.0
8	75.3	74.7	73.9	73.3	76.0	75.0
9	79.4	78.6	77.9	76.6	79.6	
20	83.5	82.6	81.7	81.1	82.8	
1	87.3	86.5	85.6	84.6	86.8	
2	91.4	90.5	89.5		90.7	
3	95.2	94.3	93.1		95.4	
4	99.1	98.2	96.9			
5	103.0	102.1	100.5			
6	106.9	105.8	104.5			
7	111.0	109.8	107.8			
8	114.9	113.7				
9	118.8	117.6				
30	122.5	121.4				
1	126.4	125.4				
2	130.5	129.2				
3	134.5	133.0				
4	138.3					
5	142.1					
6	145.7					

* Vibrational quantum number of $D^2\Sigma$ state

---

22) A. C. Gaydon & W. F. Penney: Proc. Roy. Soc., **183** (1950), 374.

Table. 2. Δ_1F of the $X\Pi^3/_2$ state

J \ v	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$1^1/_2$									
$2^1/_2$			11.6			12.2		11.6	
$3^1/_2$			15.6			15.6		15.0	
$4^1/_2$	19.2	18.5	18.4	18.4	18.2	18.1	17.8	17.9	17.6
$5^1/_2$	22.4	22.0	21.8	21.7	21.5	21.2	20.8	20.7	20.5
$6^1/_2$	25.9	25.6	25.3	25.1	24.7	24.4	24.0	23.8	23.6
$7^1/_2$	29.2	28.9	28.6	28.5	23.2	27.5	27.3	26.7	26.6
$8^1/_2$	32.9	32.2	31.8	31.6	31.3	31.1	30.6	30.1	29.9
$9^1/_2$	36.2	35.8	35.5	34.9	34.5	34.1	33.6	33.4	33.7
$10^1/_2$	39.6	39.1	38.5	38.5	37.9	37.3	37.0	36.5	36.2
$1^1/_2$	43.0	42.4	42.2	41.8	41.1	40.4	40.1	39.8	40.0
$2^1/_2$	46.3	45.9	45.6	45.0	44.1	43.8	43.2	43.0	42.8
$3^1/_2$	49.9	49.0	48.7	48.3	47.5	47.2	46.5	45.1	45.7
$4^1/_2$	53.3	52.6	52.1	51.4	50.8	50.4	49.8	49.2	48.6
$5^1/_2$	56.6	56.0	55.7	54.9	54.2	53.6	53.1	52.3	52.0
$6^1/_2$	59.8	59.5	58.8	58.3	57.4	57.1	56.4	55.6	55.4
$7^1/_2$	63.3	62.7	62.2	61.6	60.9	60.9	59.4	59.5	58.4
$8^1/_2$	66.6	66.2	65.3	64.7	64.0	63.4	62.6	61.9	61.4
$9^1/_2$	70.0	70.1	69.0	67.8	67.0	66.4	66.1	65.9	64.9
$20^1/_2$	73.8	73.7	72.2	71.4	70.4	70.0	69.4	68.9	68.0
$1^1/_2$	77.2	76.2	75.8	74.8	73.6	……	71.5	70.7	……
$2^1/_2$	80.6	79.5	78.7	78.1	77.0	75.6	74.8	74.8	74.6
$3^1/_2$	83.7	82.9	81.7	80.9	80.2	79.2	78.3	78.2	76.3
$4^1/_2$	87.5	85.9	85.3	84.3	83.9	82.2	81.7		
$5^1/_2$	90.4	89.5	88.5	87.3	86.5	85.8	85.5		
$6^1/_2$	94.0	92.9	92.2	90.9	89.9	88.7	88.2		
$7^1/_2$	97.3	96.2	95.2	95.4	93.1	92.4	91.4		
$8^1/_2$	100.7	99.5	98.9	98.3	96.0	95.4	94.9		
$9^1/_2$	104.0	103.0	101.8	100.8	102.5	98.0	97.7		
$30^1/_2$	107.3	106.3	105.2		105.7	101.3	101.4		
$1^1/_2$	111.3	109.8	108.1		108.9	104.7	103.9		
$2^1/_2$	114.4	112.9	112.0			107.9			
$3^1/_2$	117.3	116.3	115.1						
$4^1/_2$	121.1	119.3	118.1						
$5^1/_2$	124.5	123.0	121.2						
$6^1/_2$	127.6	126.0							
$7^1/_2$	130.5	129.4							
$8^1/_2$	134.8	132.7							
$9^1/_2$									
$40^1/_2$									

Table. 2. Δ_1F of the $X\Pi^1/_2$state.

J \ v	0	1	2	3	4	5	6	7*	8
$^1/_2$									
$1^1/_2$									
$2^1/_2$				11.3		11.2	11.6	11.6	
$3^1/_2$				14.8		13.8	14.4	14.4	14.1
$4^1/_2$		18.2	18.5	18.3	17.5	16.8	17.1	17.7	17.1
$5^1/_2$		21.8	21.4	21.4	20.9	20.9	21.2	20.7	19.7
$6^1/_2$		24.8	24.6	24.6	24.0	24.0	23.9	23.6	22.7
$7^1/_2$	28.3	28.4	27.9	27.8	27.5	26.8	27.1	26.5	25.8
$8^1/_2$	32.1	31.4	31.3	30.8	30.7	30.3	30.0	30.0	29.6
$9^1/_2$	……	34.8	34.5	34.1	33.6	33.3	33.3	33.3	32.3
$10^1/_2$	38.7	38.0	37.7	37.6	37.2	36.6	36.5	36.9	35.2
$1^1/_2$	41.9	41.3	41.1	40.6	40.3	40.2	39.6	39.7	38.2
$2^1/_2$	44.6	44.8	44.5	43.9	43.3	42.9	42.9	42.5	41.2
$3^1/_2$	48.7	48.2	47.6	47.2	46.7	46.1	45.7	45.9	44.1
$4^1/_2$	51.9	51.4	50.9	50.4	49.9	49.3	49.1	49.0	47.4
$5^1/_2$	55.3	54.7	54.2	53.7	53.2	52.5	52.8	52.7	50.9
$6^1/_2$	58.5	57.9	57.4	56.7	56.2	55.8	55.4	55.3	53.9
$7^1/_2$	62.0	61.3	60.7	60.3	59.7	59.0	58.3	58.1	56.7
$8^1/_2$	65.2	64.6	64.0	63.2	62.7	62.0	62.0	61.2	60.1
$9^1/_2$	68.7	67.9	67.0	66.5	65.8	65.2	64.3	64.4	62.8
$20^1/_2$	71.6	71.2	70.9	69.7	69.2	68.4	68.3	68.1	66.2
$1^1/_2$	75.4	74.6	73.7	73.0	72.3	71.4	71.3	71.2	69.0
$2^1/_2$	78.8	77.9	77.2	76.1	75.6	74.6	74.4	74.0	
$3^1/_2$	82.1	81.1	80.2	79.4	78.8	77.8	77.5	76.9	
$4^1/_2$	85.4	84.5	83.6	82.5	81.8	80.7	80.2		
$5^1/_2$	88.8	87.9	86.8	85.7	84.8	84.1	83.6		
$6^1/_2$	92.1	91.0	90.2	89.0	88.0	87.0	86.4		
$7^1/_2$	95.6	94.2	93.6	92.1	91.4	90.4	89.7		
$8^1/_2$	98.7	97.7	96.8	95.5	94.4	93.4	93.2		
$9^1/_2$	102.1	100.8	99.9	98.9	97.7	96.7	95.9		
$30^1/_2$	105.4	104.4	103.0		100.7	99.8	99.0		
$1^1/_2$	108.9	107.7	106.0		103.7		102.0		
$2^1/_2$	111.8	110.9	109.2						
$3^1/_2$	115.2	114.2	112.9						
$4^1/_2$	118.3	117.5	115.7						
$5^1/_2$	121.5	120.5							
$6^1/_2$	124.5	123.5							
$7^1/_2$		127.2							
$8^1/_2$		130.5							
$9^1/_2$		133.6							
$40^1/_2$		163.7							

* R_1 branch overlap to Q_1 branch and so this Δ_1*V*alue calculated from them has no good accuracy.

Table. 3. Wave numbers of the rotational lines of γ-bands.

J	(1–6)				(2–6)				(2–7)				(2–8)				(5–5)	
	Q^2, $^QR_{12}$	P_2, $^PQ_{12}$	R_1, $^RQ_{21}$	Q_1, $^QP_{21}$	Q_2, $^QR_{12}$	P_2, $^PQ_{12}$	R_1, $^RQ_{21}$	Q_1, $^QP_{21}$	Q_{21}, $^QR_{12}$	P_2, $^PQ_{12}$	R_1, $^RQ_{21}$	Q_1, $^QP_{21}$	Q_2, $^QR_{12}$	P_2, $^PQ_{12}$	R_1, $^RQ_{21}$	Q_1, $^QP_{21}$	Q_1, $^QR_{12}$	P_2, $^PQ_{12}$
½	—		35708.9		—		38017.6		—		36310.1		—		34630.2		—	
1½			11.0		37903.3		20.4		36194.6		13.3		34515.1		34.3		46359.0	
2½	35597.6		16.0		06.9	37894.1	23.9	38012.4	98.5		17.3		18.6		38.3		62.6	
3½	35601.8	35585.7	20.9	35704.4	11.3		28.7		36203.4	86.9	22.3	36305.3	23.4		42.6		66.7	56350.4
4½	07.1	87.4	26.4	06.5	15.2		34.2	15.1	08.7	88.4	27.8	07.9	29.6		47.9	34628.3	71.9	
5½	12.9	89.4	32.9	08.9	20.7	97.4	40.1	17.6	14.1	90.8	34.0	10.1	35.7	34512.0	54.1	30.8	77.2	53.8
6½	19.6	92.1	39.9	11.0	27.1	37900.1	46.6	20.4	20.5	93.4	40.9	13.3	42.2	15.1	61.4	34.3	83.3	56.0
7½	26.8	95.4	48.0	16.0	34.2	03.3	54.9	23.9	27.6	96.7	48.8	17.3	49.8	18.6	69.8	38.3	90.1	59.0
8½	34.7	99.5	56.7	20.9	42.0	06.9	63.7	28.7	35.8	36200.9	57.8	22.3	58.2	23.2	79.1	43.9	98.3	63.0
9½	43.5	35604.0	66.3	26.4	50.2	11.5	73.2	34.2	44.6	05.7	67.3	27.8	67.2	28.3	88.8	49.5	46406.7	67.1
10½	53.0	09.8	76.6	32.9	59.5	16.8	83.0	40.1	54.0	11.2	77.8	34.0	76.9	34.1	99.3	56.4	15.8	72.7
1½	63.1	16.0	87.5	39.9	69.2	22.5	93.5	46.6	64.0	17.5	88.5	40.9	87.6	40.7	34710.9	64.0	25.5	78.1
2½	74.1	23.0	99.5	48.0	79.3	29.2	38104.9	53.9	75.1	24.2	36400.3	48.8	98.9	47.6	23.2	72.5	36.0	85.2
3½	85.8	30.6	35812.0	56.7	90.3	36.4	17.0	62.0	86.7	32.1	13.2	57.8	34610.5	56.1	35.9	81.7	47.9	92.3
4½	97.9	39.1	25.7	66.3		44.1	30.1	71.3	98.8	40.6	26.8	67.3	23.3	64.8	49.9	91.7	59.7	46400.7
5½	35711.0	48.1	40.5	76.6	15.1	52.8	43.9	81.0	36311.7	49.6	41.2	77.8	37.1	74.7	64.7	34702.5	71.7	09.7
6½	24.7	58.1	55.0	87.5	28.7	61.8	58.2	91.4	25.4	59.4	55.6	88.5	51.6	85.1	80.3	13.9	85.3	18.1
7½	39.3	68.6	70.7	99.5	41.6	72.1	73.0	38102.9	40.9	69.8	71.3	36400.3	66.7	96.2	96.6	26.5	99.5	28.5
8½	54.4	79.7	87.7	35812.0	55.9	82.5	89.2	15.3	55.2	81.4	88.0	13.2	82.2	34608.3	34813.9	39.9		28.6
9½	70.5	91.6	35904.8	25.7	71.3	93.6	38205.9	27.6	71.6	93.3	36505.6	26.8	99.2	20.8	31.8	53.8		38.6
20½	87.5	35704.4	23.3	40.5	87.2			41.3	88.5	36305.7	23.7	41.2	34716.2	34.3	50.7	69.0		49.6
1½	35804.3	18.1	42.0	55.0		38017.6		55.3	36404.7	19.6	42.5	55.6	53.7	48.2	70.2	84.5		
2½	22.8	32.8	62.1	70.7				70.6	23.6	34.0	62.0	71.3	72.8	64.0	89.4	34801.2		
3½		48.0	82.3	87.7					42.2	48.8	82.5	88.0		79.1		18.6		
4½	60.9		36003.5	35904.8					61.6	64.0		36505.6		96.5		36.7		
5½	81.1	79.2	25.6	23.3					81.4			23.7		34713.8		55.8		
6½	35902.1	95.6	48.5	42.0					36502.8			42.5		31.4		75.9		
7½	23.3	35813.9	72.0	62.1					23.7			62.0		49.9				
8½	46.5	32.8	96.7	82.3								82.5		69.0				
9½	69.8	73.3	36121.6	36003.5														
30½	93.5	92.5	47.5	25.6														
1½	36918.0	35914.1	74.0	48.5														
2½	43.7			72.0														
3½	69.7			96.7														
4½	96.7			21.6														
$5^1/_1$				47.5														

Table. 4. B and D values of $A^2\Sigma$, $X^2\Pi^3/_2$ and $X^2\Pi^1/_2$ ssates

		0	1	2	3	4	5	6	7	8
$A^2\Sigma$	*Bv* *Dv*	1.9_9 5.9×10^{-6}	1.97_2 6.7×10^{-6}	1.95_3 $11._9\times10^{-6}$	1.93_7 $15._7\times10^{-6}$	1.99_1 $10._3\times10^{-6}$	1.97			
$X^2\Pi^3/_2$	*Bv* *Dv*	1.72_3 7.5×10^{-6}	1.70_9 7.5×10^{-6}	1.68_4 8.5×10^{-6}	1.67_0 $10.\times10^{-6}$	1.64_3 8.5×10^{-6}	1.62_7 8.2×10^{-6}	1.60_8 3×10^{-6}	1.59_0	1.57_3
$X^2\Pi^1/_2$	*Bv* *Dv*	1.67_3 4×10^{-6}	1.65_9 2×10^{-6}	1.64_1 4×10^{-6}	1.62_3 3×10^{-6}	1.61_1 6×10^{-6}	1.59_0 3×10^{-6}	1.57_8		1.53^4

Table. 5. Molecular constants of NO.

項	ω_e (cm⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm⁻¹)	B_e (cm⁻¹)	I_e (10^{-40}gcm²)	r_e (Å)	α (cm⁻¹)		ν_e (cm⁻¹)	ν_{00} (cm⁻¹)
$D^2\Sigma$	2327.	24.	2.00	13.8_3	1.05_9	0.002	ε: $D^2\Sigma—X^2\Pi$	53083.	53168. 1 53292. 1
$A^2\Sigma$	2374.6_6	16.4_3	1.99_8	13.8_4	1.06_0	0.017_8	δ: $A^2\Sigma—X^2\Pi$	43966. 3	44076. 9 44201. 0
$X^2\Pi^3/_2$	1903.5_8	13.9_9	1.73_2	15.9_7	1.13_9	0.018_8			
$X^2\Pi^1/_2$	1903.9_8	14.0_1	1.68_6	16.4_1	1.15_4	0.017_4			

V　亜鉛煤の電気抵抗に就て

田中善雄，内田正巳，酒井正年

1. 序　論

我々は先に亜鉛煤（Zinc-Black）のガス吸着並に脱着に就て調べた結果を發表した1)．その際にも一寸述べた様に亜鉛煤は一般に種々の不安定な性質を持ち，その電氣抵抗も溫度により，又時間の經過により著るしい變化を示す．

我々はそこで，溫度及び時間經過による電氣抵抗の變化を測定して，亜鉛煤のガス吸着及び脫着に就て得られた結果1)と比較すれば，何等かの結果が得られるのではないかと考えてこの實驗を行つた．

2. 實驗操作

〔A〕 亜鉛煤の製作

亜鉛煤の製作は既報1)の裝置を用ひて行つた．煤を附着させる支持體としてはガラス板を用ひた．先づ幅2cm長さ約5cmの硝子板の中央部$1 \times 2 cm^2$の面を遮蔽して兩端に電極用として眞空蒸發により厚く亜鉛を蒸着させる．次に兩端を遮蔽して，ガラス鐘內の氣壓を適當（1mmHg程度）にして亜鉛煤を蒸着させる．

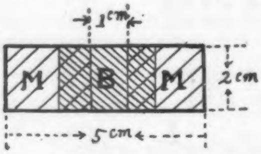


Fig. 1. Specimen for measurments of the electric conductivity.
M : Electrode prepared by evaporation in vacuum.
B : Zinc-black
Both M and B are deposited on glass plate.

この際兩端の遮蔽を適當に調節して，附着した亜鉛煤は電極として附けた亜鉛薄膜に1cm程重なり合ふ様にする．(Fig 1. 參照)

〔B〕 電氣抵抗の測定

電氣抵抗の測定は Wheatstone brigde と檢流計を用ひて測定した．亜鉛煤の極（M）と回路の導線との接觸はクリップで挾んで行つた．

〔C〕 亜鉛煤の厚さの測定

煤の厚さを直接測定することが出來ないので，光の透過率から相對的な厚さを定めた．暗視管を用ひて光電管の代用とし，光源としては，白熱電球を用ひた．光源からスリットを通つて來た光を煤にあて，その透過光を暗視管にあてて，光電流を檢流計の振れによつて讀みこれによつて透過率を次の樣に定義した．

透過率＝（煤を通した時の檢流計の振れ）/（支持體のガラスのみの時の振れ）

之を%で表はして相對的な厚さの目安とした．

〔D〕 電氣抵抗の溫度變化

眞空中での電氣抵抗の溫度變化を測定する場合には，次の操作で行つた．Fig 2. に示す樣に，排氣用のガラス管に封入した電極に資料の電極をクリップでつないで排氣する．十分排氣した後ガラス管を電氣爐の中に入れた加熱する．この場合溫度の測定は寒暖計を電氣爐に挿入して行つたので，ガラス管の中の溫度と指示溫度との誤差を出來るだけ小さくするために加熱は徐徐に行つた．

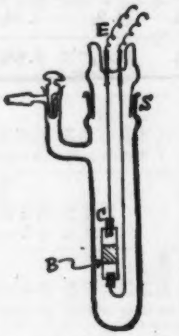


Fig. 2. Glass vessel for measurments of temperature dependence of electric resistance in vacuum.
B : Specimen.
C : Clip.
E : Electrode.
S : Glass joint.

3. 實驗結果

〔A〕 電氣抵抗と厚さとの關係

---

(1) 田中，酒井；科學研究報告，26輯，4〜5號，123,（1950）

一般に亜鉛煤は同一の條件（製作時の氣壓，蒸發速度等に關係する）で作つた樣に思つてゐても，電氣抵抗を測定してみると大きいときは數倍及至十數倍の違いが現はれる．又極めて僅か條件を違へて作ると，全抵抗にして 10Ω から 10^6Ω 程度のものまで出來ることが判つた．從つて全く同じ性質の煤を作るといふ事は非常に困難である．そこで幾分でもその違いの現はれる因子を少くするという意味で，電氣抵抗と煤の厚さとの關係を調べてみた．

煤の厚さに比例する量として，§2〔C〕で述べた透過率から逆算した吸收率を採り，之と抵抗との關係を約 20 枚の亜鉛煤に就て調べた．その結果を圖示したものが Fig.3 である．これから判る事は吸收の割合小さい所では，大體吸收率が大きくなると抵抗は減少しているが，吸收率が 90% を超えたものでは全く不規則で，從つて厚さ必ずしも抵抗と關係無く，むしろ厚さ以外の煤の構造，特に酸素の密度（製作時の氣壓）によつて主に支配される樣に思はれる[2]．（然し吸收率の測定の際，それが 90% 以上になると測定誤差が大きくなるので，この邊のものに就ては，厚さの測定方法を變えて，もつと正確なものを使はなくてはならないと思ふ．）

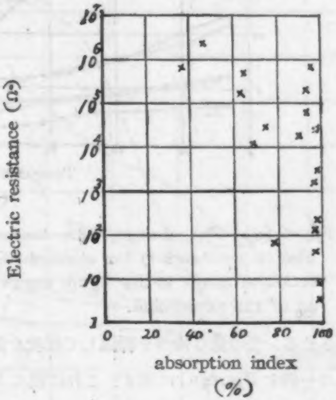


Fig. 3. The relation between absorption index which is defined in this paper and electric resistance.

〔B〕 煤製作時の氣壓と電氣抵抗との關係

電氣抵抗が煤の構造或は吸着されているガスの量と密接な關係にあつて，然も之による影響が非常に大きいと考えると，煤を作る際の氣壓を變えたものに就て，どの樣な變化が現はれるかを知る事が重要になつて來る．そこで蒸發させる亜鉛の量を一定にして氣壓を色色變えて蒸發させ，それに就て電氣抵抗を測定した．

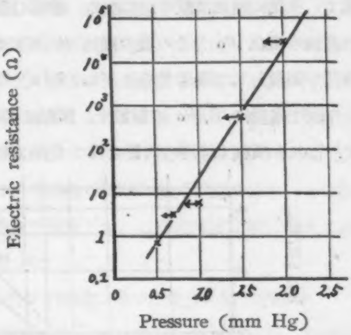


Fig. 4. The relation between pressure under which the sample is prepared and electric resistance

その結果を圖示すると Fig.4 の樣になる．即ち壓力が小さい程抵抗も小さくなり，大體

$$\log R \propto P \qquad (1)$$

の關係になる．玆に P は蒸發時の氣壓である．圖中の矢印は蒸發前と蒸發後の氣壓の變化を表はす．即ち×

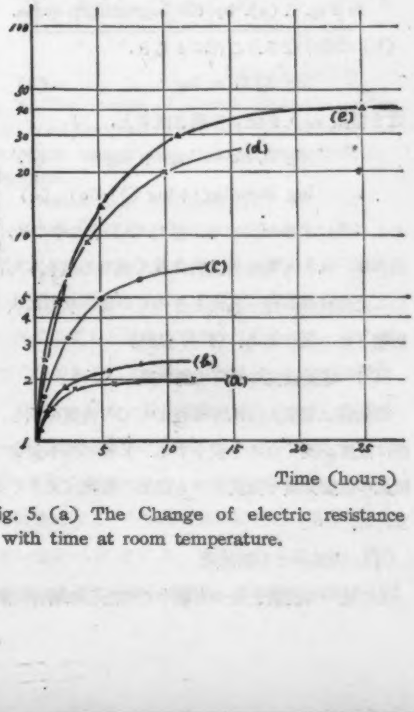


Fig. 5. (a) The Change of electric resistance with time at room temperature.

---

2) 例えば，Swann.; Phil Mag **28** (1914) 467.

印は蒸發前の氣壓で，矢印の先端が蒸發後の氣壓である．

〔C〕 電氣抵抗の時間的變化

亜鉛煤は一般に不安定で，製作後空氣中に放置するとすべて抵抗は増加する．抵抗の増加は一般に最初急激で，次第に増加は緩やかになる．數種の煤に就て製作直後の抵抗 R_0 とその後の抵抗 R との 比R/R_0 を時間の函數として圖示すると Fig. 5 (a) の樣になる．この圖で縱軸は R/R_0 の對數を，横軸は時間を表はす．これを横軸も時間の對數を採つて表はすと Fig 5 (b) の樣になる．これによると，

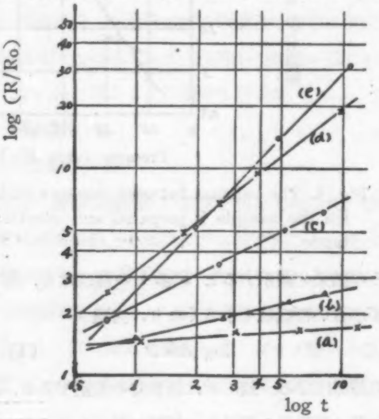


Fig. 5. (b) Graph which is replacd time axis in Fig. 5 (a). by the logarithmic scale.

$$\log R/R_0 \propto \log t \qquad (2)$$

之を常數 a, b を使つて書き直すと，

$$\log R/R_0 = a \log t + \log b \qquad (2)'$$

$$\log R = a \log t + \log (b \cdot R_0) \qquad (3)$$

として表はす事が出來る．但し (3) 式の中のR_0は勿論の事，a, b も共に各資料に就て異なる値をもち，そして之等は煤が作られたときのその煤の狀態に大きく影響される量である．(§ 4, 參照)

〔D〕 電氣抵抗に及ぼす熱效果

亜鉛煤は電氣的には半導體としての性質を示し，抵抗は温度が高くなると減少する．又極めて不安定で，抵抗の温度係數や抵抗自身も過去の履歴に大きく支配される．

(a) 大氣中での熱效果

上に述べた現象を先づ大氣中で加熱した場合に就て調べた．大氣中での熱效果を調べるには，測定すべき資料と寒暖計を共に電氣爐の中に挿入して加熱した．

加熱すると抵抗は減少するが，100°C〜120°C 附近で極小となり，更に加熱すると抵抗は急激に増加し始める．抵抗が増加し始めたら電氣爐の電源を斷つて冷却させる．この樣な操作を繰返して抵抗を測定した結果の一例を Fig. 6(a) に示す．これに就て $\log R$ と $\dfrac{1}{T}$ を夫々縱軸，横軸として描いてみると Fig. 6 (b) の樣になる．茲に T は絶對温度である．

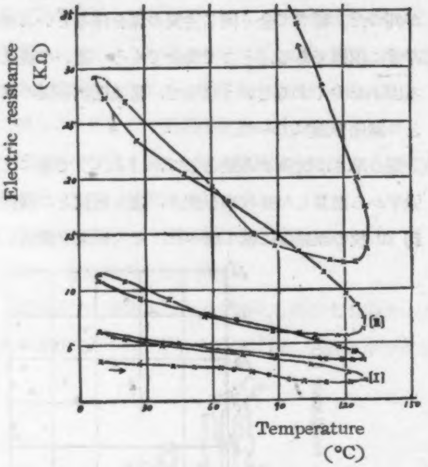


Fig. 6 (a). The change with temperature of electric resistance in the atmosphere. The direction of arrow in this figure shows progression of the experiment.

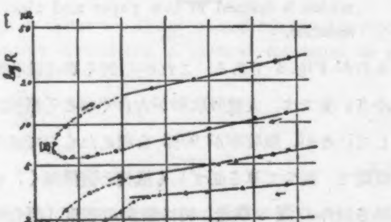


Fig. 6 (b). Graph which is replaced ordinate and abscissa in Fig. 6 (a) by logarithmic scale and reciprocal scale, respectively.
〔I〕 and 〔II〕 respectively, in this figure, correrpond to that in Fig. 6 (a).

一般に半導體の電氣抵抗の式として與へられてゐるのは，比抵抗を ρ とすれば

$$\rho=\frac{1}{\sigma}=A.e^{E/kT} \qquad (4)$$

である．Fig 6 (b) では溫度の低い範圍は大體直線となり (4) 式と一致してゐるが，(但しこの場合には比抵抗ではなく全抵抗であるので，常數 A の値は勿論 (4) 式で意味されるものと違ふ) 80°C 附近から上では (4) 式とは全く異なつた形の曲線になつている．この事に就ては § 4 で更めて考察する．

(b) 眞空中での熱效果

眞空中 (10^{-4}mmHg 程度) で (a) と同樣な實驗を行つて見ると (§ 2, 〔D〕 參照) 最初の加熱により抵抗は急激に減少し，後熱處理を繰返す場合の變化は略々空氣中の場合と似た傾向を示すが，空氣中でのそれに較べて熱處理を繰返す度毎の常數 A 及び E の變化は小さい．その一例を Fig. 7 (a) に示した．Fig. 7 (b) は前と同じく $\log R$ と $\frac{1}{T}$ の關係を圖示したものである。

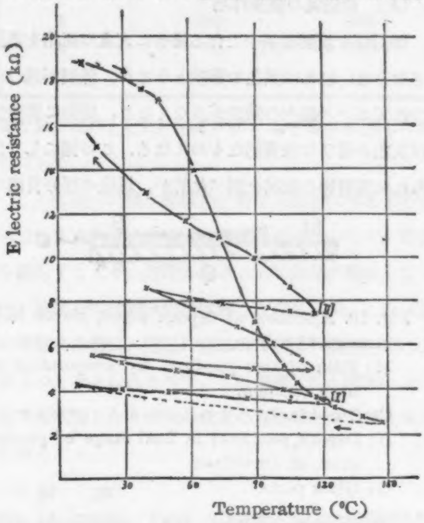


Fig. 7 (a). The change with temperature of electric resistance in vacuum.

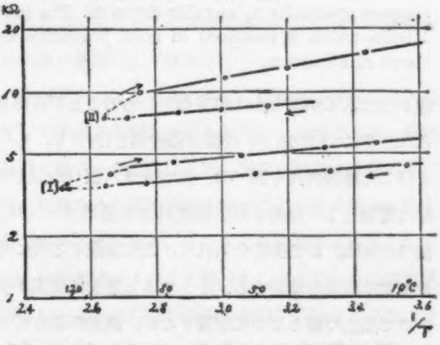


Fig. 7 (b). Graph which is replaced ordinate and abscissa in Fig. 7 (a) by logarithmic scale and reciprocal scale, respectively.
〔I〕 and 〔II〕 respectively, in this figure, correspond to that in Fig. 7 (a).

〔E〕 恒溫に於ける電氣抵抗の時間的變化

亞鉛煤の電氣抵抗の變化は，上に述べた樣に時間效果と熱效果との兩者に強く影響される事が判つた．そこで階段的に溫度を上げて適當な溫度で恒溫に保ちつつ抵抗の變化を調べてみた．溫度は 40°C〜50°C 間隔で上昇させ，各段階で約 30 分間恒溫に保ち，その間の抵抗の變化を測定した．この際溫度は爐に挿入した寒暖計で測つた．

(a) 眞空中で恒溫に保つた場合の時間的變化

此の測定には Fig 2 に示した裝置を用ひ，眞空度は 10^{-4}mmHg 程度に保つた．得られた結果の一例を Fig 8 に示す．Fig 8 は溫度，抵抗を同時に測定してグラフにしたものである．この圖から判る樣に 150°C 以下では溫度を上げると抵抗は急激に減少し，恒溫に保つて置くと減少は緩やかになり或る一定の値に近づく樣である．170°C〜180°C から 270°C 位までは，溫度を上げると抵抗は幾分減少するが，恒溫に保つと抵抗は增加する．抵抗が最も小さくなるのは 200°C〜220°C 附近である．300°C 位になると煤の構造が破壞されて，一部は金屬亞鉛として蒸發し，容器の冷い部分に附着する．又煤の色も灰土色に變色し，抵抗は急激に增大して了ふ．この附近に於ける抵

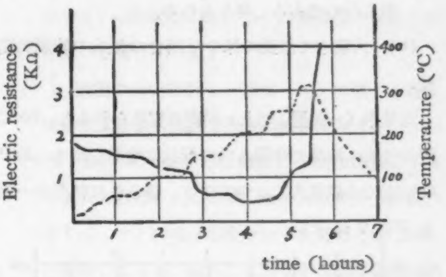


Fig. 8. The change of electric resistance under the condition that zinc-black is maintaind at constant temperature for constant time, in vacuum.
Dotted line: Temperature
Full line: Resistance

抗の急激な増大は，煤を構成する亜鉛金屬が蒸發する事と，殘りの亜鉛粒子が酸化する事によるものと思はれる.

この實驗で判ることは,

(i) 150°C 以下では恒溫に於ける時間的效果はそれ程大きくはない.*

(ii) 200°C〜220°C で抵抗は最も小さくなる。これは亜鉛煤の加熱に依るガス放出實驗1) で得られた結果とよく符合する. 即ちガスの放出は 150°C 附近より急激に增して 200°C〜220°C附近で最大になるといふ事と考へ合はせると，亜鉛煤を構成してゐる粒子に吸着されてゐる酸素の脫着によつて抵抗が小さくなると考へることが出來る.**(§4. iv 參照)

(iii) 200°C 以上で恒溫に保つと，抵抗が增大する. この事は酸素の脫着による抵抗の減少よりも亜鉛の酸化による抵抗の增加の方が大きく效いて來るためであると考えられる.

(b) 大氣中で恒溫に保つた場合の抵抗の時間的變化

空氣中（一氣壓）で上と同様の實驗を行ふと，80°C 附近で旣に恒溫で時間と共に抵抗は增加し始め，200°C 附近では無限大になつて了う. 得られた結果の一例を Fig 9 に示す.

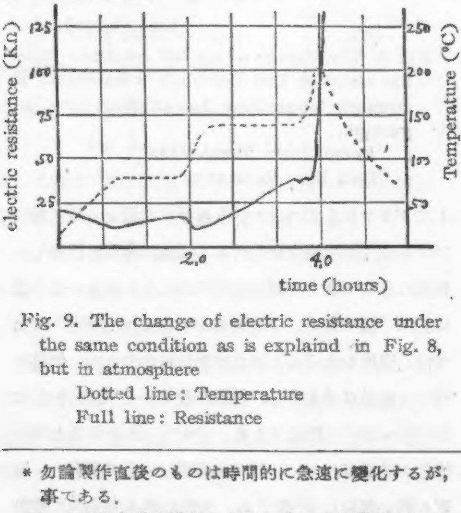


Fig. 9. The change of electric resistance under the same condition as is explaind in Fig. 8, but in atmosphere

Dotted line: Temperature

Full line: Resistance

これから次の事が判る.

(i) 80°C 附近で旣に時間效果が影響を及ぼす樣になる。

(ii) 100°C〜130°C 附近で抵抗は極小になり，それ以後は增加するのみである。

これらの事は吸着されてゐた酸素が脫着しても，眞空の場合と違つて附近に酸素があるので亜鉛原子はこれらと結合して酸化物を作り抵抗は增大して行くものと思はれる. 尙この實驗では金屬亜鉛の蒸發は認められなかつた.

〔F〕 亜鉛煤の整流作用

亜鉛煤を減壓空氣中で作る場合に大量の亜鉛を蒸發させると，初めは黑色の煤狀となるが，蒸發が進むにつれてガラス鐘內の酸素が少なくなり，同時に蒸着物は灰色を帶びた金屬的なものになる. この樣にして作られた蒸着物の抵抗を調べた所が，煤狀の部分自體に僅かではあるが明らかに整流作用のあることが見出された. そこで Fig. 10 の樣な蒸着物を作つて，もつと詳しく整流作用を調べた. 先づガラス板Gの面上半分に電極として亜鉛を眞空蒸發により蒸着させ (M), 後 1mmHg まで空氣を入れて，之に重疊する樣に充分多量の亜鉛を蒸發する. そうすると最初は酸素が多いので黑色の煤となつて附着するが，蒸發が進むにつ

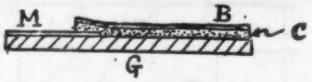


Fig. 10. A secsion of deposit which shows rectification.***

M: Film of zinc prepared by evaporation in high vacuum.
C: Zinc-black.
B: Deposit produced in final stage of preparation of zinc-black.
G: Glass plate.

***When comparatively large amount of zinc is evaporated, at the beginning it seems black then as the evaporation proceed the surface becomes gradually to metallic deposite. The specimen which is produced in such procedure shows rectification.

---

* 勿論製作直後のものは時間的に急速に變化するが，こゝでは常溫で大體安定な狀態に近づいた資料に就ての事である.

** 溫度を上げた場合の抵抗の減少は半導體としての活性化エネルギーの考慮もせねばならないがこの樣な溫度範圍ではそれよりもガスの吸着等の影響の方が大きいと考へられる.

れて前に述べた樣に次第に灰白色の金屬的な亞鉛の蒸着物になる．そこで最初の部分Mと後から蒸着された部分Bとを電極として抵抗を測定すると，Table I に示す樣に整流作用があることが判つた．電流の方向は P. O. box の電源によつて決めたもので（－）BはB部を負の極に，（＋）BはB部を正の極に接續した場合である。

Table 1. The electric resistance of zinc-black which shows rectification

No. of Specimens	Electric restance (Ω)	
	（－）B.	（＋）B.
1	170	320
2	54	84
3	100	300
4	55	109
5	110	180

ここに述べた樣な整流性を持つ蒸着物は極めて不安定で，定性的にこの事實の存在を認めたのみで，測定を繰返すことや，時間の經過と共に急激に變化して 2～3 時間後には整流作用は無くなつて了ふ．これは後に考察する樣に，整流作用は吸着酸素の濃度勾配によるものと考えられるので，この濃度勾配が擴散によつて平衡狀態となり酸素の濃度の非對稱を失ふ爲と考えられる．

4. 討　論

亞鉛煤の構造は，酸素を吸着した微小な亞鉛粒子が稠密に積重なつて出來てゐるものであると我々は考えてゐる.1) そこでこの實驗で得た結果に就ての考察もその事を基礎にして進める．

先づ考えねばならないのは，亞鉛煤が非常に大きな，そして不安定な電氣抵抗を示すといふ事である。眞空蒸發で作つた金屬薄膜も亦，通常の狀態の金屬に比べて，相當大きな電氣抵抗を持つてゐる事は種々の論文3) で報告されてゐる．そしてそれに對する説明としては，金屬薄膜はモザイク構造をしてゐて，その爲電導電子の平均自由行程が通常の金屬內に於けるそれより小さくなり，それが大きな抵抗を持つ原因であるといふ考えである．

亞鉛煤に於ては，この事以外に次の事を考へなくてはならない．亞鉛煤を構成してゐる亞鉛粒子は普通の金屬薄膜のモザイクの大き（直徑にして 100Å～300Å 程度）に較べて相當小さい事（直徑にして 30Å～50Å 程度），即ち體積に較べて表面積が大きいので粒子表面の酸化による抵抗の增大が考えられねばならない．更に同樣の理由（表面積が大きい）で，粒子表面に於ける表面エネルギーによる電子の捕獲4) といふ事も考へられねばならない．又亞鉛粒子に吸着された酸素も電氣抵抗に何等かの寄與を與へるであらうと考へられる．この他，電氣抵抗に關係するものとしては，亞鉛粒子內の格子缺陷による電子の散亂5) 等の種々の原因が考へられるが，玆では我々が得た實驗結果の定性的な説明を試みる爲に，次の五つを假定する．

（i） 亞鉛煤を構成する亞鉛粒子はお互ひに細隙でさへぎられてゐるが，その中の一部は僅か乍ら接觸の良い場所もあり，その樣な場所は比較的抵抗は小さい（電導度に對して，金屬薄膜の細隙と同程度の影響を與へる）

（ii） 接觸の良い場所も一部は（iv）に述べる樣な吸着酸素による原因で比較的抵抗は大きい．

（iii） 細隙は大氣中では酸素分子或は窒素分子等によつて占められてゐる．又それらの分子は眞空中では（iv）に述べる樣な分子を殘して他は殆んど脱着して了ふ．何れにしてもその樣な細隙は絕緣層として考へられる．

（iv） 粒子の表面に吸着されてゐる氣體分子の中，酸素分子の一部は亞鉛と比較的强く結合してゐて，完全な酸化亞鉛を作つてゐるわけでは無いが，それに似た形で電導電子に對するポテンシヤルの山を作つてゐる．斯の樣な有樣で吸着されてゐる酸素が，亞鉛煤のガス放出實驗1) で加熱によつて脱着される酸素に對應してゐると考へる．（§3〔D〕，(b) の實驗に於て，初めの加熱で抵抗が急激に減少した事實はこの考えで説明される）

（v） 吸着されてゐる酸素は時間の經過と共に亞鉛と化學的に結合して，酸化亞鉛（絕緣體）を作り

---

3) 例へば A. C. B. Lovell & H. H. Wills: Proc. Roy. Soc. A 157 (1936) 311　4) J. Harris & L. H. Shaffer: Phys. Rev. 76,(1949)943.　5) J. Harris, D. Jeffries & B. M. Siegel: J. Chem. Phys 18(1950)261

得る．

亜鉛煤の電氣抵抗に及ぼす原因を以上の樣に考へると，これ迄に得た實驗結果は定性的に次の樣に說明される．

先づ電氣抵抗が大きいといふ事に就ては，金屬薄膜との關連で上に述べた事と，i)の接觸の良い部分が全體の亜鉛煤の體積に較べて極めて小さいといふ事等から當然予期される．又各蒸着物に就て認め得ない樣な僅かな條件の差によつて，生成された亜鉛煤の電氣抵抗が夫々大きく果なる事も接觸の程度の差及び（iv),（v）に述べた樣な吸着酸素の數及び酸化物の量の差等に依るものであらふと考へられる．

その一つの證據として §3〔B〕の結果をあげる事が出來る．それに依れば抵抗と氣壓との間に

$$\log R \propto p \qquad (5)$$

の關係がある事が判つた．氣壓 P の空氣中にある酸素の密度を分子數で表はして n_p であるとすると

$$P \propto n_p\, kT \qquad (6)$$

である．そこで今（iv）の樣な吸着酸素の數 n',及び酸化物を作つた酸素の數 n''（これらが電氣抵抗に大きな役割を果してゐると考へる）が n_p と次の樣な關係にあると假定する

$$n' \propto n_p e^{-\varepsilon'/kT''}, \quad n'' \propto n_p e^{-\varepsilon''/kT''}, \qquad (7)$$

玆に ε', ε'' は夫々，吸着，及び酸化に對する活性化エネルギーである．T'' は亜鉛が蒸發してガラス面に着くまでの通路に於ける平均的な溫度を表はしてゐる．

(5), (6), (7) 式から

$$\log R \propto [(n'+n'')/\{1+e^{(\varepsilon'-\varepsilon'')/kT''}\}]\cdot e^{\varepsilon'/kT''} kT \qquad (8)$$

今蒸發溫度及び室溫が一定であるとすれば，T' 及び T は各蒸着物に依らない量となるので，各蒸着物の抵抗を相對的に比較する場合には常數の樣に取扱つて良い．そこで

$$\log R \propto n, \qquad n = n' + n'' \qquad (8)'$$

となる．即ち $\log R$ が（iv）の樣な吸着狀態にある酸素及び酸化物を作つた酸素の數の和に比例するといふ結果になる．

更に又（8)′ を使つて §3.〔C〕で得た結果を考えてみる．(3) に (8)′ の關係を入れると

$$n = a \log t + \log (b.Ro), \qquad (9)$$

或は，

$$n = a \log t + C, \quad C = \log (b.Ro) \qquad (9)'$$

となる．勿論玆に表はしたnは（7）式による n', n'' 以外に亜鉛煤を空氣中に取出してから吸着された酸素（(iv）に考へた樣な吸着酸素）も含まれてゐる。（實際は製作後大氣中に取出す事によつて吸着される酸素の方が煤を作るに必要な酸素より多い）1)

(9)′ 式はnとtの關係が對數的であるといふ事を表はしてゐる．亜鉛の酸化速度に關しての報告6)によれば形成される酸化物の量は高溫では時間の對數に比例するといふ事が言はれてゐる．我々の場合には完全な酸化物を作る酸素の數のみではなく，それに近い狀態にある酸素の數も含めてゐるのであるが，(iv）の假定が割合正しい結果を與へてゐると考へることが出來る．勿論 (9)′ 式に表はれた常數 a, 及び C は各蒸着物の粒子の大きさ（表面積と關係ある因子），粒子表面の狀態等に依つて異なる値を採ると考へねばならぬ．然しこれまでの實驗では，實驗的に求められる a, C の値を上に述べた樣な亜鉛煤の物理的或は化學的な性質に，定量的に結びつける事は出來なかつた．

次に §3〔D〕で得た結果に就て考へる．亜鉛煤の電氣抵抗が正の溫度係數を持ち，半導體としての特性を示すといふ事は，亜鉛粒子の表面に吸着された酸素及びその表面に於ける酸化物等がその原因であると考へられる．即ち摸型的に考へれば亜鉛金屬の層と半導體（ZnO）の極めて薄い層とが交互に並んだ形であると考へられる．ガス放出實驗1)で我々が得た結果に依れば 80°C 以下の溫度では酸素の脫着はそれ程大きくない．從つて大氣中での 80°C 以下の溫度範圍に於ける電氣抵抗の變化に就て考へる場合には，酸素の脫着による影響はそれ程大きく效いてはこないといふ事が考へられる．勿論眞空中での加熱による變化の場合にはその效果が相當大きいといふ事は，前に實驗結果の說明に於て述べた通りである．Fig. 6 (B) に於て示されてゐる樣に 10°C から 80°C まで位の溫度範圍では，$\log R$ と $\frac{1}{T}$ との關係は大體直線に表はされる．從

---

(6) N. Cabrera ; Phil. mag. **40** (1949), 175. 或は N. F. Mptt ; Trans. Fara day. Sac. **36** (1940), 472

つてこの溫度範圍では，上に考へた樣な半導體の薄層による抵抗の溫度變化が現はれてゐるものと考へて良い．この直線の傾斜から ε の値を求めると 0.02〜0.07 eV 程度になる．Fritsch 7) は亜鉛の種々の濃度を持つ酸化亜鉛に就て活性化エネルギーを求めてゐるが，それに依れば亜鉛の濃度を增すにつれて最大値 0.6ev から最小値 0.01 ev まで下がるといふ結果を得てゐる我々の得た値は大體その中間的な値となつてゐるが，この ε がそのまま酸化亜鉛の電導電子に對する活性化エネルギーと考へて良いかどうかは判らない．80°C より高い溫度で $\log R$ の觀測値が (4) 式で表はされる直線より下に出て來るのは，大氣中に於てさへも (iv) に於て考へた吸着酸素が幾分脱着されるのではないかと思はれる．更に溫度が昇つて 100°C〜120°C 程度になると酸化速度が早くなつて（§ 3.〔E〕に述べた時間效果）その爲に再び $\log R$ の値は上昇する傾向を示すものと思はれる．又一つの蒸着物に就て，熱處理を繰返す度に抵抗が大きくなつて行くのはその樣な酸化層の形成によつて (ii) で考へた接觸の良い部分が次第に少なくなる爲であらうと考へられる．

§ 3〔F〕で得た亜鉛煤の整流性は，吸着された酸素及び酸化物を作つてゐる酸素の濃度勾配によるものであらうと思はれる．即ち前に述べた樣に，初期に蒸着された部分には相當多量の酸素が含まれてゐて，エネルギー帶の考へからすれば，酸化亜鉛半體驗のエネルギー帶に近い形をしてゐるであらうと考へられるのに對して，後期に蒸着された部分には殆ど酸素が含まれてゐないから，その樣な部分は金屬のエネルギー帶に近い形をしてゐると考へられる．即ち蒸着物のエネルギー帶は Fig 10 でMに近い側から B の側にゆくにつれて，半導體のエネルギー帶から金屬のそれに次第に移つてゆくことになる．從つて堰層はMと亜鉛煤との接觸部分に存在し，外部から電壓を掛けた場合の電壓降下は主としてその堰層で起ると考へられる．さうすれば電流の流れ易い方向は（電流を運ぶものは，この場合は電子であると考へられる）Bを負の極にした場合であり，丁度實驗結果と一致する．そして時間と共に整流作用が無くなる事は，上に考へた樣な酸素の濃度の非對稱性が吸着酸素の擴散によつて失はれる爲であらうと考へられる．

以上の實驗結果と赤外線吸收率との關係に就ては，目下研究中で未だ報告出來る程の成果が得られてゐない．

最後に此の實驗を行ふに當つて，始終深い理解の下に御指導を載いた東京文理科大學の藤岡教授に厚い感謝の意を表する．

---

7) O. Fritsch : Ann. d. Phys 22 (1935) 375

Ⅵ 銀と食鹽の間の結晶配列に就て

渡邊康義・紀本靜雄

種々の結晶の表面上への蒸着，スパッタリング，電解，溶液からの乾燥等による金屬や化合物の結晶成長に就ては今迄多くの研究が電子廻折的並びに顯微鏡的になされてゐる．然し金屬の結晶面に於ける食鹽その他のイオン結晶の成長に關しては，餘り今迄研究がなされてゐない．筆者等は人工食鹽結晶の劈開面上に蒸着に依つて造つた單結晶狀銀膜の電子廻折寫眞を反射法で數回觀察してゐる時濕氣の多い季節には，途中から屢々銀の廻折像に重なつて食鹽の廻折像が現れるのを見た．この食鹽の配列は，下地食鹽の配列そのまゝではなく，表面に垂直な軸の周りに 45° 回轉した配列をとる．この食鹽廻折像が如何なる原因で現れるかを知るために試料を飽和水蒸氣中に置いた場合の變化並びに食鹽を銀膜の上へ更に蒸着した場合の方位配列を調べたので，結果を報告する．

(A) 高濕度空氣中におかれた食鹽結晶上の蒸着金屬膜

1)，試料

150°C 以上に熱した人工食鹽結晶の劈開面に眞空中で銀を 20〜30mμ の平均の厚さに蒸着すると，單結晶狀配列の銀膜が得られる．この試料の電子廻折反射像は斑點が試料表面に垂直な方向に非常に良く伸びるから，銀膜の表面は可成りの範圍にわたつて原子的に滑らかであると考へられる．食鹽結晶に對するその方位

配列は (001)$_{\mathrm{Ag}}$//(001)$_{\mathrm{NaCl}}$, 〔100〕$_{\mathrm{Ag}}$//〔100〕$_{\mathrm{NaCl}}$ であり，又傳播球と〔111〕軸との交點に相當する所謂異狀斑點が强く認められる．これらの異狀斑點も試料表面に垂直方向によく伸びてゐる．

2)，實驗方法並びに結果

新しく作つたこの樣な試料の廻折寫眞を一度とつた後，直ちに室溫の飽和水蒸氣中に置き數分の後取り出して又廻折寫眞を撮した．その結果は Fig. 1. の如く銀の廻折像の他に食鹽に依る廻折像が重なつて現れた．而もこの食鹽の方位配列は，下地の食鹽結晶のそれと異り，銀結晶に對して (001)$_{\mathrm{Ag}}$//(001)$_{\mathrm{NaCl}}$, 〔110〕$_{\mathrm{Ag}}$//〔100〕$_{\mathrm{NaCl}}$ なる關係にある．水蒸氣に曝す時間が充分でない場合には，〔100〕$_{\mathrm{Ag}}$ 方位から寫眞をとつた時，第2圖の樣に，銀の廻折像の線と線の中央にも新しく別の線が現れた．この線は〔110〕$_{\mathrm{Ag}}$ 方位からとつた寫眞に於ては見られない．この試料を更に飽和水蒸氣に曝すと，この線は消えて Fig. 1. の如くになる．

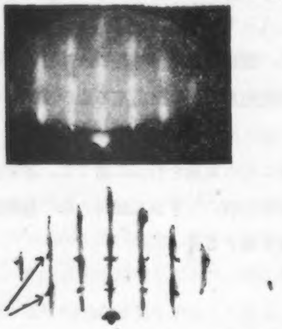


Fig. 1. The electron diffraction pattern due to the exuded NaCl crystal superposed on Ag crystal pattern. The incident beam is parallel to 〔110〕$_{\mathrm{Ag}}$ azimuth. The spots marked by arrows in the schema are due to the NaCl and the extended spots to the Ag crystal.

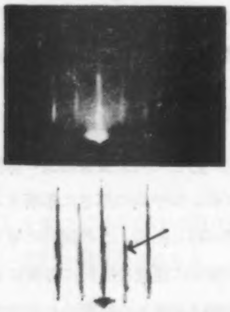


Fig. 2. The streaks showing a presage of the exudation of salt. The arrows in the schema indicate them. The incident beam is parallel to 〔100〕$_{\mathrm{Ag}}$ azimuth.

銀膜の厚さを 100mμ 以下で色々に變へて試みたが，厚くなると新しい斑點像を得る爲に水蒸氣中に曝すべき時間は長くなる傾向があつた．然し數 mμ 以下の厚さの場合には却つて新しい食鹽結晶の廻折像は現れず，たゞ銀結晶の一定方位性の劣化の爲に廻折像が圓弧狀になるだけであつた．

以上の實驗は金に就ても行つた．金の場合はやはり銀と同樣な方位配列で食鹽結晶上に單結晶狀膜を作るがこの場合には異常斑點は極めて弱かつた．そして銀の場合の樣な上述の現象は見られなかつた．又銀と金とを夫々眞空蒸着した食鹽結晶を高濕度の空氣中に長く放置すると銀の方は食鹽が膜の上に澤山析出して來るのが見られるが，金の場合には見られなかつた．

銅，ニッケル等に就ても實驗を試みたが之等は良い單結晶狀膜が得られなかつた．

尙水蒸氣に曝して食鹽の廻折像が得られた後，そのまゝ長くデシケーター中に放置すると食鹽の廻折像は消え更に Fig. 3. の如く新しい廻折像が現れるが，この物質に就ては未だ判らない．恐らく食鹽と銀その他のものの化合物と思はれが，鹽化銀では無い．又反射像が完全に銀とは異なつてしまつた試料でもそれを水中に入れて下地食鹽を溶かし金屬膜だけを分離してその透過寫眞をとればやはり銀だけの廻折像が得られる．

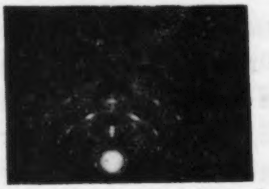


Fig. 3. Unidentified pattern obtained when the sample giving the pattern of Fig. 1 was laid in the desicator for a long time. The incident beam is parallel to 〔100〕$_{\mathrm{Ag}}$ azimuth.

3)，吟味．

最近 Johnson1) は吾々と同樣に作つた單結晶狀銀膜を下地食鹽結晶から水によつてはがし取り，銀膜だけ

---

1) G. W. Johnson: J. Chem. Phys., 18 (1950), 154.

を飽和食鹽水につけて後，乾燥させた時に，食鹽が銀膜上に一定方位配列をして成長する事を報告してゐる．配列は著者等の得た滲出食鹽の配列と全く同じである．

食鹽が充分滲出して來ない時 Fig. 2. の如き廻折像の出來る事は次の如く説明されるであらう．滲出して來た食鹽が薄くて銀膜の表面に二次元的に配列するとすれば，$d_{(010)\mathrm{Nacl}} = 5.62\,\mathring{A}$, $2d_{(110)\mathrm{Ag}} = 5.76\,\mathring{A}$ で極めて近い値であるから，Na 及び Cl イオンが最上層の Ag 原子の上に，Fig. 4. の如く重ると考へられる．然る時は 〔010〕$_{\mathrm{Ag}}$方位の周期は Ag のそれの倍になり〔110〕$_{\mathrm{Ag}}$ 方位の周期は Ag のそれと同じになる．その結果 〔100〕$_{\mathrm{Ag}}$方位から入射線を投じた時は Fig. 2. の樣な線が現れると考へられる．

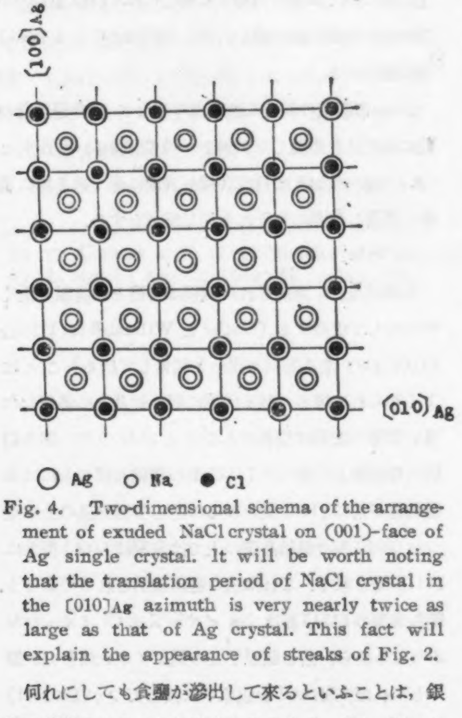


Fig. 4. Two-dimensional schema of the arrangement of exuded NaCl crystal on (001)-face of Ag single crystal. It will be worth noting that the translation period of NaCl crystal in the 〔010〕$_{\mathrm{Ag}}$ azimuth is very nearly twice as large as that of Ag crystal. This fact will explain the appearance of streaks of Fig. 2.

何れにしても食鹽が滲出して來るといふことは，銀膜に隙間のあることを示すものである．若し Fig. 4. の樣な事が事實とすればその場合は，銀と食鹽との化學的相互作用が强くなければならぬから，銀膜の一部分に原子的な大きさの極めて狹い隙間が多數接近して居り斯樣な部分から出て來た食鹽が Fig. 2. の如き廻折像を與へるところの結晶成長をなす樣に思はれる．

（B） 銀膜上に蒸着された食鹽の方位配列

1)，試料製作裝置．

試料の下地となる新鮮な劈開面を持つた食鹽結晶(約$4\times3\times2\mathrm{mm}^3$)は石英硝子管の上端に冠せて銅の臺に載せてあつて，外部から加熱することが出來る．この銅の臺に熱電對を接觸させてあつて，その示す溫度を下地の溫度としてゐる．銅の臺の上方約3cmの所に大小2種の螺旋狀に卷いたタングステン線を平行に設けて太い方に銀箔を吊し，細い方に食鹽結晶の破片を入れて約10^{-4}mmHg 程度の眞空にて電流で加熱して蒸着する．

2)，實驗方法並びに結果

(1)，下地にする新鮮な劈開面を持つた食鹽結晶を蒸着裝置に入れ，10^{-4}mmHg 程度迄排氣した後，下地を一旦 450°C 迄加熱し，280°C に下つた時に銀を厚さ 150〜300$\mathring{A}$ 程度に蒸着すると，この銀膜は下地の食鹽結晶と同一配列をなす．(以下は下の表第1行の説明) 下地が室溫に迄下るのを待つて，この上へ，食鹽を厚さ100〜2,000$\mathring{A}$ に蒸着すると，この食鹽膜は〔001〕軸が下地表面に垂直となり，これを回轉軸とする纖維構造をなす．然し軸は可成りぐらついてゐて，その爲に廻折像は弧狀を呈する．

食鹽蒸着の時の下地溫度°C	蒸着食鹽の厚さ$\mathring{A}$	蒸着食鹽の垂直軸	蒸着食鹽の方位配列その他
≈ 室溫	100〜2,000	〔001〕	纖維構造．軸はかなりぐらついてゐる．弧狀．
≈ 450	100〜2,000	〔001〕	銀膜と同一配列の單結晶狀面心立方格子で稜がすべて銀結晶格子の稜に平行．
室溫〜450	100〜2,000	〔111〕	(A) 纖維構造，軸はぐらついてゐない． (B) 廻折像が非對稱で且片側へ流れてゐる．
室溫〜450	>2,000	〔211〕	方位配列は食鹽の飛來する方向に依存する．別に稍詳しく説明する．

(2)，下地食鹽結晶を 450°C に予熱した後，銀を蒸着する事なく直接食鹽を蒸着した．

食鹽蒸着の時の下地溫度°C	蒸着食鹽の厚さ$\mathring{A}$	蒸着食鹽の垂直軸	蒸着食鹽の方位配列その他
300 〜 450	1,000〜23,000	〔001〕	下地と同一の單結晶配列．
室溫〜300	>5,000	〔211〕	(1)の〔211〕軸垂直型と同じ．

(3 A) 輝水鉛鑛劈開面を下地として320°Cに予熱した後, 120〜180°C に於て銀を厚さ 200〜300Å に蒸着すると，その配列は6回對稱，〔111〕軸垂直で，銀の〔110〕軸が 6方格子の底面の各稜に平行となる. この上へ食鹽を蒸着した.

食鹽蒸着の時の下地温度°C	蒸着食鹽の厚さÅ	蒸着食鹽の垂直軸	蒸着食鹽の方位配列その他
室　温	700	〔111〕	纖維構造，軸はぐらついてゐない.
50〜100	700	〔111〕	6回對稱，銀膜と同一配列.
300〜330	700	〔111〕	主に纖維構造であるが，斑點狀のD, S環がうすく混在する.

(3 B), 輝水鉛鑛劈開面を 320°C に予熱した後に，銀膜を蒸着せず，直接に食鹽を蒸着した.

室温〜330	700	〔001〕	12回對稱，食鹽の〔001〕軸が5方格子の底面の各稜に平行，配列は極めて良好.

上記の結果を少し補充すると,

(a), 〔211〕軸が下地表面に垂直となる方位配列は，Fig. 5. に示す如く蒸着食鹽の $(1\bar{1}\bar{1})$ 面が下地の劈開面に對する法線と食鹽の飛來する方向とを含む面に垂直であり，又この法線と食鹽の飛來する方向との含む角が約 45° 位迄は等しく〔211〕型を與へる事が判つた.

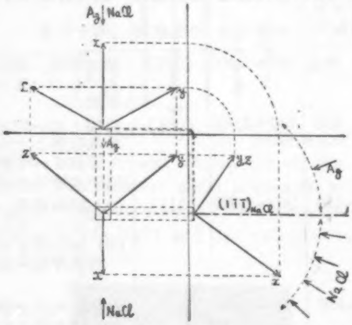


Fig. 5. The schema showing the relation between the orientation of evaporated NaCl crystal having 〔211〕-axis normal to the surface and the directions of flow of Ag- and NaCl-vapour. x, y, and z indicate the projection of three principal axes of evaporated NaCl crystal. Short arrows in the figure represent direction of vapour flow of Ag or NaCl. Dotted arcs drawn in the side-view represent the latitude in which the direction of vapour flow was varied.

清淨な硝子面に同じ條件で銀膜を造り，(この銀膜の廻折像は勿論 D. S. 環である.) その上へ食鹽を蒸着しても，又硝子面上に直接食鹽を蒸着しても少し形の崩れた〔211〕型を示す. (食鹽膜の厚さは 10,00Å以上), 從つてこの〔211〕型は下地とは全く無關係な配列である.

(b), (1) に於ける〔001〕型と〔111〕型とは全く同一條件で作られるものであるが，〔111〕型の方が〔001〕型よりもやゝ頻繁に現れる. (稀に一つの試料に兩方の配列が混合して現れることもある.) これらの上へ更に厚く食鹽を蒸着する場合には〔111〕型の方が遙かにその型が崩れ難い. 然し結局はどちらも〔211〕型に移行する.

(c), 梅雨期の如き高濕高溫の場合には食鹽蒸着の前に銀だけを蒸着した試料を一度空氣中に取出すと (**A**)で述べた如き配列の食鹽が表面に出て來る爲に食鹽を蒸着した際にもそれと同じ配列をする.

3), 吟味.

食鹽結晶上に蒸着された銀膜は食鹽と結晶軸を全く平行にして成長する (Goche と Wilman2) は$(111)_{Ag}//(001)_{NaCl}$ なる配列も得たと報告して居る) ことはよく知られて居る. 然るに逆に銀の結晶上に蒸着した薄い食鹽の配列は複雜であることが分つた. 輝水鉛鑛の劈開面上に造つた〔111〕型の銀結晶膜の上には食鹽結晶が常に〔111〕型を取るに對し食鹽結晶の上に造つた〔001〕型の銀結晶膜の上では食鹽は〔001〕型並に〔111〕型を取る. これは次の樣に説明されるであらう. 即ち食鹽の〔111〕面は Na イオン又は Cl イオンのみからなるから，若し銀原子との間にイオン結合力が働くとすれば食鹽はClを銀原子に接してつく爲に〔111〕型の配列をとるであらう. 又銀膜の表面の形は下地の食鹽結晶の表面の形に從つて居ると云ふこと並びに結晶の對稱性から考へれば，食鹽上に銀を蒸着した場合と同樣に〔001〕型の配列をとるであらう. 實驗の結果はこの兩配列が略ゝ等しい確率で現れることを示す. 輝水鉛鑛上の銀膜に食鹽を蒸着した場合は輝水鉛鑛の

---

2) O. Goche & H. Wilman : Proc. Phys. Soc., **51** (1939), 625.

劈開面が比較的に完全で滑かな(001)面であり銀膜も〔111〕型に配列するからその上に蒸着した食鹽も常に〔111〕型をとる他はない.

(C), 結論

以上の結果により筆者等が觀察したところの, 濕度の高い季節に屢ゝ銀の廻折像に重なつて現れる食鹽の廻折像は, 大氣中に含まれる水蒸氣の作用であることが分つた. 又銀と食鹽との間の結晶配列の種々なる型について知見を得た.

Sloat & Menzies3) は銀とアルカリハライドとの間の表面接着を調べてハライドと金屬との間の格子常數の差が或る方位配列に對して約10%程度に小さければ平行成長が起ると云ふことを結論した. 又イオン結晶の劈開面上に眞空蒸着した金屬薄膜は, 下地の溫度が適當であれば一定の方位配列をとると云ふことは電子廻折的に多くの人々によつて調べられて居る. 例へば Brück4) は岩鹽結晶の上に蒸着した Ag, Au, Al, Cu, Ni, Pd, Co, Fe, Cr, 等の金屬膜が方位配列をとる最低溫度を定めると共に所謂 Brück の法則を呈出して居る. 即ち如何なる方位が平行成長するかと云ふことは二つの結晶の格子常數の近似性よりもむしろ相方の相接近せる格子點間の距離の和が最小と云ふ條件によつて定められるとした. 然しその後の蒸着金屬膜の研究の結果は Sloat & Menzies の考へも Brück の說も共に滿足なものでなく配列を決定する要素は複雜であつて, 原子間の種々の相互作用によるのみならず, 表面の形狀, 夾雜物の存在などによつても支配される.

吾々の實驗結果もアルカリハライドと銀との間の方位配列が一義的に決定されないことを示して居る. そして銀膜の上の食鹽配列は蒸着の場合と膜を通して滲出して來る場合とでは方位配列が異なり, 前者の場合の配列は原子間の相互作用の他に銀膜の表面の構造により多く支配されるが, 後者の場合は銀膜の二次的な內部構造によつてより多く支配される樣に思はれる.

終りに三輪光雄教授の御懇切なる御指導を深く感謝する.

---

3) C. A. Sloat & A. W. C. Menzies: J. Phys. Chem., 35 (1931), 2005.
4) L. Brück: Ann. d. Phys., 26 (1936), 233.

Ⅶ 金屬煤について

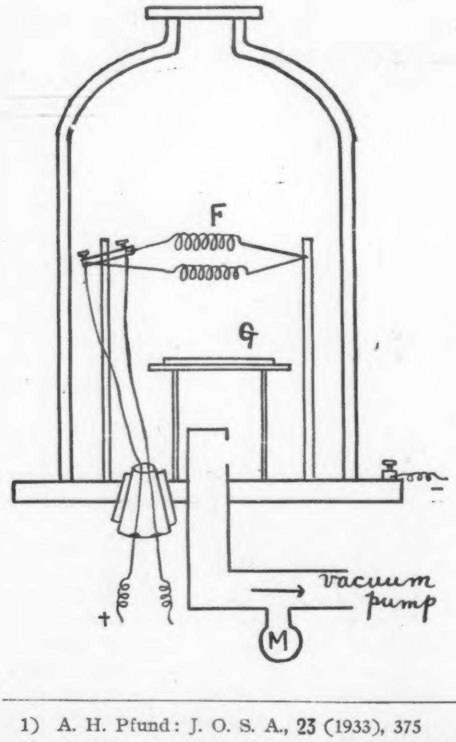
間宮正一

1. 緒言

金屬を 1 mmHg 前後の空氣中で蒸發させると，眞黒な煤狀の物質を生ずることが以前から知られている．この煤狀の物質は，赤外線吸收に優れた性能を持つことが見付けられ1)， 赤外線用熱電堆等の製作に利用されている．この物質はその他の物理的性質に於ても金屬とたいへん異なつているが2)，その結晶構造は，これまでほとんど調らべられていない．たゞ最近上田・紀本兩氏3)が電子廻折法に依つて，その構造を研究している。

筆者も最近，この金屬煤の本質を明らかにするために，その生成條件，結晶構造，電氣的性質などを調べたので，以下その結果を簡單に報告する．

Fig. 1



2. 試料の作り方

容積約 1 l の硝子鐘 (Fig. 1) を一旦よく排氣した後，これにいろいろな氣體を適當量入れ鐘のほゞ中央に支えられたタングステンコイル F を直流で加熱して，コイル上の金屬を蒸發させた．使用氣體は鹽化カルシウムで乾燥した後，硝子鐘に入れた．氣體の壓力は回轉型 Macleod gauge に依り測定した．蒸發速度は數秒で 5〜10 mg の金屬を蒸發させる程度であつた．煤はフィラメントから 2 cm の所に硝子板を置いて受けた．

3. 空氣の場合の金屬煤の生成條件

多くの金屬が 1 mmHg 前後の空氣中で蒸發させると，黑色の煤狀の物質になることが認められている1)．筆者はニッケル，亞鉛，銀，錫，鉛，蒼鉛について，氣壓を變えて蒸發させた．結果は Table 1. にまとめてあるが，記述の便宜のため，できた物質をその外觀に依つて次の三つの型に分類した．

γ 型　金屬狀のもの．

β 型　白色又は灰色で，γ と α との中間狀態とみられるもの．

α 型　黑色煤狀のもの．

生成物はもちろん嚴密に α，β，γ の三種類に區別されるのではなくて，その中間の狀態のものを生ずる場合もあつた．しかし金屬は一般に適當な條件の下で蒸發させると，煤狀になることが分つた．一般に高融點の金屬は，低融點の金屬よりは低い氣壓でも煤が出來るようである．なほ上田氏等も認めているように 10 mmHg 以上の氣壓で蒸發させると，茶色や灰色になつて完全な黑色にならない3)．

蒸發する時の速度も生成物の色に影響するが，特に 10 mgHg の場合には，急激に蒸發させると，良い黑色になつた。付着する場所とフィラメントとの距離によつても色が異なつてくる．距離が 2 cm の所では

---

1) A. H. Pfund: J. O. S. A., 23 (1933), 375

2) 田中善雄，酒井正年：科研彙報，26 (1950), 123

3) 上田良二，紀本和男：應用物理，18 (1949), 76

β 型の時でも，5 cm の所では黑色になる場合が多かつた．この距離に依る生成物の變化は，フィラメントからの熱の影響も幾分あると考えられる．Table 1. の結果は言うまでもなく距離 2 cm のところにできた煤の場合である．

Table 1. の（ ）內は X 線粉末法によつて，これらの物質の結晶構造を調らべた結果であるが，大部分金屬そのものゝ廻折像を示した．（ ）* は酸化物の混入を認めたものであるが，後に精しく記すことにする．

Table. 1

The Variation of the outward appearance of evaporation products of various metals with change of the air pressure.

pressure metar	high vac	0.1 mmHg	1 mmHg	10 mmHg
Ni	γ(Ni)	α(Ni)*	α(Ni)*	α(Ni)*
Ag	γ(Ag)	β(Ag)	α(Ag)	α(Ag)
Zn	γ(Zn)	γ(Zn)	α(Zn)	α(Zn)
Bi	γ(Bi)	γ(Bi)	α(Bi)	α(Bi)
Sn	γ(Sn)	γ(Sn)	α(Sn)	α(Sn)
Pb	γ(Pb)	r(Pb)	α(Pb)*	α(Pb)*

The symbol ( )* indicates that the product contains oxide.

4. 金屬煤の生成に對するガスの影響

空氣中で作つた金屬煤のX線寫眞によつて，その大部分が金屬そのものであることが明かになつたので，他のガス中でも，條件を適當にすれば，黑色粉末ができるのではないかと考え，その實驗をした．試みた金屬はこの場合は亜鉛だけであつた．

ガスは窒素，一酸化窒素，水素であつた．用いたガスから酸素と水分とを除くことには十分注意し，その影響を防いだ．實驗結果は Table 2. にまとめてあるがこれについて說明すると：

窒素中では 1 mmHg では γ 型であつて，空氣中とは全然異なる．10 mmHg の時は β 型であるが，かなり α 型に近い狀態であつた．10 mmHg 以上 20 mmHg 位までの場合に初めて α 型の粉末を得ることが出來た．しかし氣壓以外の條件の制御が困難な爲に，ときどき β 型のものも得られた．なを蒸發速度が早い時に良い黑色粉末が出來たが，1 mmHg の空氣中で作つた α 型に比較して幾分黑色の濃さが淡い場合が多かつた．

水素中の時も，やはり窒素中の場合と似ていたが，一般に黑色が淡い場合が多かつた．しかし氣壓 11 mmHg から 15 mmHg 附近で急にフィラメントを熱して蒸發させると，空氣中の時と良く似た黑色粉末ができた．

一酸化窒素中では，空氣中より低い氣壓でもよく煤ができた．なを Table 2. 中 β* と記した內で空氣 0.5 mmHg の方はむしろ 1 γ に近い β を，窒素 10 mmHg の方は逆に α に近い β を意味している．

Table 2

The outward appearance of evaporaeion products of zinc obtained in the atmosphere of various kinds of gases of different pressre.

pressure gas	0.1 mmHg	0.5 mmHg	1 mmHg	10 mmHg	20 mmHg
air	γ	β*	α	α	α
nitrogen	γ	γ	γ	β*	α
hydrogen	γ	γ	γ	β	α
nitrogen monoxide	γ	α	α	α	α

以上のことから，一般に黑く見える金屬粉末を作くるには必ずしも酸素がなくても，他の條件を適當にすれば可能であると思われる．もちろん金屬の種類，ガスの種類によつてその條件は異なつてくると豫想される．上の亜鉛の場合から考えると，適當にガスの壓力を高くして，蒸發速度を早めることが必要である．けつきよく條件を適當に選んでガス分子と金屬粒子との衝突の機會を制御し，結晶粒子の大きさや付着の狀態を適當にしてやれば，どの金屬でも黑色の粉末になるように思われる．

なほこの場合にもX線寫眞には，亜鉛以外の物質の廻折像は全く認められなかつた．

5. 金屬煤のX線的研究

減壓空氣中で作つた金屬煤を，すぐ取出して糊で固め細線狀の試料に作つてX線寫眞を取つた．煤を糊で固めるのは好ましくないことなので，蒸着したまゝ Seemann-Bohlin 型カメラにかけて調らべたかつたが，

---

* 電子廻折寫眞を撮つて下さつた當研究室の渡邊康義，紀本靜雄兩氏に厚く感謝する．

手許にカメラがなかつたのでやむをえずこの方法によつた．しかし蒸發したまゝで撮つた電子廻折寫眞* と比較して糊の影響はほとんど認められなかつた．

ニッケル，亜鉛，銀，鉛，錫，蒼鉛いづれの場合も皆純金屬とほとんど同じ廻折寫眞を得た*．田中氏等2) の實驗で示された大量の吸着ガスの一部は結晶格子の間にも入り込んでいるのではないかと思つたが，X線寫眞では實驗誤差（0.5％）以上の格子常數の變化は認められなかつた．しかしニッケルの場合は，廻折環がひどくぼけているために測定できなかつた．なほニッケル煤には酸化物 NiO の混在が認められた．また鉛の場合は，鉛とほとんど同じ强さの PbO の廻折環がみられた．これらの酸化物は，蒸氣中にできたものか，または空氣中に取出して後できたものかはつきりしない．しかし鉛の場合は空氣中に置くと黒粉が白味を帶びてくることから，空氣中で酸化した割合が多いと思われる．

さらに，ニッケルの場合はX線寫眞の廻折環の强度が，純ニッケルに比較して Bragg 角の大きいところで急に減少していた．これはニッケルの場合特に結晶粒が小く，廻折環がぼけていることが主な原因であらう．他の金屬ではこの傾向はあまり著るしくなかつた．

蒸發金屬の結晶粒子の大さは，氣壓により異なる．X線寫眞の廻折環の幅から，亜鉛，銀及びニッケル，の場合について Scherrer の式を用いて大きさを算出した．結果を Table 3. に掲げる．

The variation of crystal sizes of evaporation products obtained in the air of different pressure.

pressure / metal	high vac.	0.6 mmHg	1.0 mmHg	10 mmHg
Zn	200 Å	——	260 Å	250 Å
Ag	200 Å	——	105 Å	100 Å
Ni	170 Å	55 Å	40 Å	——

Table 3. における個々の値は，同一試料について三枚の寫眞を取りそのフォトメーターカーブから求めた平均値である．粒子の大きさは，從來豫想されていた以上2) に大きな數値を示して居り，氣壓が増大してもある程度以下には小さくなつていない．このことは，大部分の結晶がフィラメント附近のガス中ででき上つていることを思わせる．

6. ガス吸着に依る金屬煤の電氣抵抗の變化

金屬煤が多量のガスを吸收することが田中氏等2) により示されているが，上に述べたようにそのガスが結晶格子の間に入り込んでいる模樣はない．したがつてガスの大部分は結晶粒子の表面に吸着されていると考える外ないが，ガス分子のX線散亂能は金屬原子に較べて著しく小さいので，散亂角分布の正確な測定を行はない限りはつきりしたことは判らない．そこで筆者は吸着ガスの狀態を明らかにする．第二の手段として，金屬煤の直流電氣抵抗を次のような方法で測定した．實驗したガスは空氣だけであつた．

細長い水晶板の兩端に電極として銀を蒸着し，これに導線をつけたものを硝子容器內に入れて煤をつけた．そして Wheatstone 橋によつて，まづ減壓のまゝで，次に硝子容器內に空氣を一杯入れて，最後に再び空氣を抜いて電氣抵抗を測定した．水晶板上の煤は一定量を同一の狀態に付けることが非常に困難なので，得られた結果は定性的な意味しかない．主としてα型の場合について測定したが，膜の厚さは 0.1 mm 前後の場合が多かつた．以下空氣中で蒸發した，ニッケル，銀，亜鉛の場合について簡單に說明する．

ニツケル　1 mmHg で蒸發した煤について測定した結果を Fig. 2 に示す．Fig. 2 に於て，横軸は蒸發直後からの時間であり，縦軸は抵抗値である．抵抗値の急に上昇している所は，硝子鐘內に空氣を入れて一氣壓とした時である．この時の抵抗値の變化は，多くの場合 4〜10 倍になつている．この變化は，結晶粒子表面えの空氣分子の吸着，金屬の酸化等の原因が考えられるが，空氣を入れた後間もなく再び高眞空にすると，初の値に近くなることから酸化の影響はこのような短時間の內には少いと考えられる．なおこの實驗から煤の抵抗は大部分粒子間隙の吸着ガス分子に原因

---

* 上田，紀本兩氏3) の電子廻折による實驗結果とは大分異なつているが，紀本氏よりの私信によれば，寫眞を撮つた條件がかなり筆者の場合とちがつておりかつX線と電子線の差もあつて喰違いの原因ははつきりしない。

があることが分つた．

銀，亜鉛　銀は 10 mmHg，亜鉛は 1 mmHg の時の測定値を Fig. 2. に示した．傾向はだいたいニッケルの場合と同じであるが，ニッケルに比して，一氣壓にした時の抵抗變化が少い．Fig. 2. と Table 3. とを比較して，結晶粒子の一番大きい亜鉛の場合は抵抗變化が一番少く，粒子の一番小さいニッケルの場合に抵抗變化が一番大きいことは興味が深い．これは多分表面積の大きさやガスの吸着量に關係する變化であろう．この點は將來さらにくわしく調らべる豫定である．

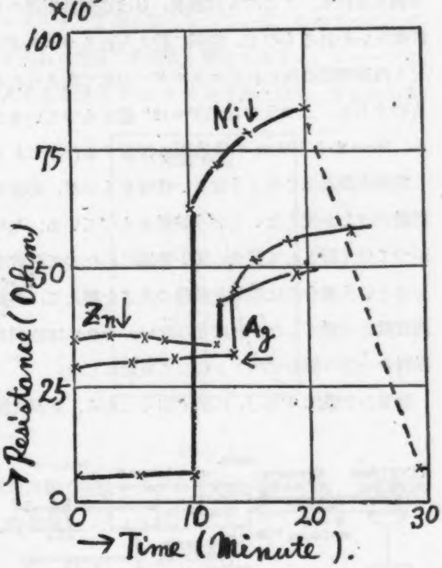


Fig. 2

The variation of electric resistance of metal black with the lapse of time. The sharp rise and fall of the curves correspond to the introduction of air and the reevacuation.

7. 結　論

筆者は以上の實驗から，金屬煤について次の結論に達した．

1　酸素の存在する所で蒸發した場合に，黒色粉末が一番出來易いが，煤の生成には，酸素は本質的なものではない．他のガス中でも，氣壓と蒸發速度とを適當にすればできる．

2　金屬煤は多量のガスを吸着した，相當に格子缺陷のある金屬微結晶が，非常に疎な狀態で集まつたものである．しかし一部の酸化が認められる場合もある．

3　煤は良くガスを吸着し，その電氣抵抗はこれにより大きな變化を受ける．ガス吸着に伴ふ抵抗變化は結晶粒子の小さい程大きい．

最後にこの實驗を行うに當つて御指導を戴いた東京教育大學教授三輪光雄博士に厚く感謝の意を表し，またこの實驗は文部省科學研究費によつたものであることを附記して謝意を表する．

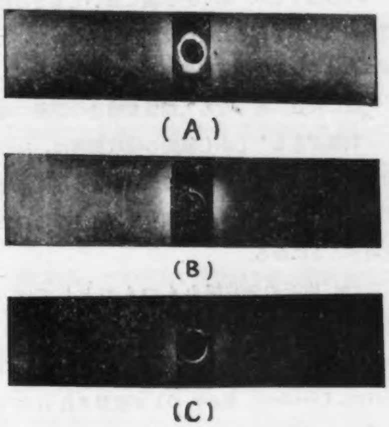


Fig. 3

X-ray Debye-Scherrer photographs of metal black.

(A) Ni evaporated in the 1 mmHg pressure of air.

(B) Ag evaporated in the 10 mmHg pressure of air.

(C) Zn evaporated in the 10 mmHg pressure of air.

Ⅷ　波長 10 cm 附近のマイクロ波スペクトル

小島昌治　塚田甲子男　荻原茂男

1. 緒　言

極超短波の技術の進歩にともなつて，分光學は波長が粍，糎の桁のマイクロ波の領域にまで擴張されてきた．そしてマイクロ波分光學として一つの部門を形づくるに至つた．この方面の研究は今まで，ほとんど米國において行はれ波長數 cm 以下數 mm の範圍において數多くの測定がなされた1)．研究されたスペクトルはアンモニアの inversion spectrum と種々の分子の回轉スペクトルが大部分である．回轉スペクトルでは大きい形の分子や重い分子では波長が 10 cm 附近のものも存在する2)．幸いわが國においてもこの程度の波長の發振器を作ることは比較的容易なので，この領域におけるマイクロ波分光學の研究を試みた．

一般に波長が長くなると超微細構造の間隔は増すという利點がある．しかし氣體の吸收係數は，ほぼ波長の3乘に逆比例して減少するから測定の困難が増す．また裝置の大さも波長に比例して大きくなるので負擔を増すことになる．

10 cm 附近の吸收線をもつものとしては symmetric top 型分子のブロモフォルム $HCBr_3$ の 11.9 cm（$J=0\to1$, $K=0\to0$）ヨードフォルム HCI_3 の 11.0 cm（$J=1\to2$, $K=0\to0$）が豫想されるので2)，まずこれを測定することを目的とした。これは HCF_3, $HCCl_3$, とならんで一連の分子の構造を比較するという點と，Br 及び I の原子核が大きな四重極子能率を持つているのでその値をうるという點で興味がある．またこの種類の分子のように四重極子能率をもつ原子が分子の對稱軸にないものの分析はいまだ行われていないことである．

吸收スペクトルをとるには，長い吸收函を使うのがふつうであるが，波長が長く吸收係數が小さいというばあいには，吸收函として太く長い管をもちいねばならず簡單ではない．そこでまず空洞共振器を吸收函としてもちいた分光器を作つてみた．

2. 裝置の概要

空洞共振器は導波管の兩端を金屬の板で閉じたもので電波は兩端で反射し管內を何回も往復するから極めて長い導波管をもちいたことに相當する．電氣工學の理論によれば，空洞共振器に等價の導波管の長さ l は

$$l=Q\lambda/\pi$$

で與えられる．ここに λ は波長，Q は空洞共振器の良好度といわれるもので，空洞に貯えられるエネルギーと1角周期間に失われるエネルギーの比で與えられるものである．ふつう Q は 10^3〜10^4 値をもつているから，10 m から 100 m の吸收函に相當するわけである．

空洞共振器はこのようなよい性質をもつが，共振周波數だけしか使えないという缺點をもつている．したがつて分光器として波長の廣い範圍にわたつて吸收をとるという場合には空洞共振器の大さを變えて，共振周波數を可變にしなければならない．それには空洞共振器の一方の端をピストンにして可動にした．

裝置の全體は Fig. 1. に示す如くである．空洞共振器は內徑 8 cm の銅製圓筒で右端がピストンになつている．空洞共振器は吸收用の氣體を數 mmHg の壓力につめるため眞空にしなければならないのですべて氣密にしてある．ピストンは軸の所をウイルソンシールにしてあり，空洞に電波を入れる入口は薄い雲母をはつてある．空洞の共振樣式は H_{11n} で n は 2 又は 3 にとつたすなわち空洞の長さは 1 又は 3/2 管內波長に

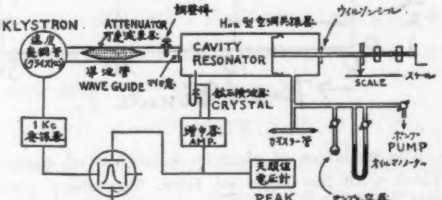

KLYSTRON
速度変調管
(クライストロン)
ATTENUATOR
可変減衰器
調整棒
導波管
WAVE GUIDE
マイカ窓
H_{11n}型空洞共振器
CAVITY
RESONATOR
ウィルソンシール
SCALE
スケール
鉱石検波器
CRYSTAL
1Kc
発振器
増巾器
AMP.
ガイスラー管
ポンプ
PUMP
オイルマノメーター
尖頭値
電圧計
PEAK
VOLTMETER
サンプル容器
SAMPLE
TUBE
ブラウン管
OSCILLOSCOPE

Fig. 1.

---

1) Gordy: Rev. Mod. Phys. **20** (1948) 668.　　2) 小谷：科學 **19** (1949) 482.

なつている．

發振器には波長 7.5 cm に設計された反射型速度變調管（クライストロン）の同調用空洞を大きくして所用の波長を發振させた．發振器からの電波は導波管を通して空洞に入れる．電波の强さを適當にするためと，空洞の同調により發振器の周波數が影響されないようにするために可變減衰器を導波管の途中に挿入してある．空洞には電波を入れるための小さい窓と，空洞の壁に小さい空中線をプローブとして設けてある．プローブは鑛石檢波器を結んで，そこから取り出せる電波のエネルギーを測る如くなつている．このようにしておき入れる電波の周波數を變えてゆくと，プローブに流入する電流は Fig. 2 の如き形となる．すなわち共振周波數で極大を示す共振曲線が畫かれる．共振曲線の半値幅を Δf とすれば

$$\Delta f/f=1/Q$$

になることはよく知られた關係で，これから Q が測定される．なおふつう鑛石檢波器は自乘檢波をなすから，半値幅は高さの $1/\sqrt{2}$ の所できめる．

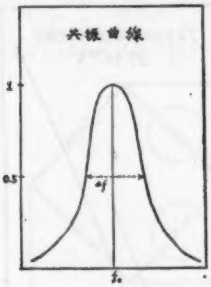


Fig. 2.

感度をあげるためには空洞の Q を大きくすることが望ましい．Q は外へ逃げるエネルギーを減らせば大きくなるから，入口の窓及びプローブはできるだけ小さくする方がよい．窓の大さを變えることは構造上できないから調整棒（matching stab）を 1/4 管內波長だけ前方におき，この棒をさし込む深さを變えて調整する．これと Q との關係を Fig. 3. に示す．この圖ではプローブの三種類の長さについてとつてある．

實際の測定を行うには發振器の周波數は自動的にかえる．すなわち周波數變調を行う．Fig. 1. の如く 1 kc の發振器を作つて 1 kc の繰り返えし周期でクライストロンの發振波長が或る範圍を連續的に變る如くする．ブラウン管の時間軸もこの 1 kc で振れば，横軸はクライストロンの周波數に對應するから Fig 2. の如き同調曲線が瞬時に見られる．

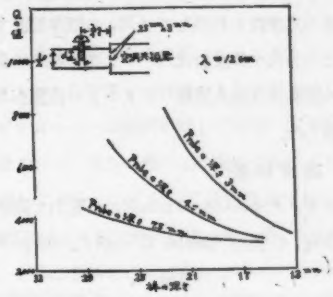


Fig. 3.

このような周波數變調を行うと鑛石出力の增幅も交流增幅となり樂になる．使用した增幅器は6C6 4段130 db の抵抗結合式低周波增幅器で，入力側には 1:7 の上昇の變壓器をつけて信號對雜音比の改善につとめた．

吸收スペクトルの測定を行うには空洞共振器內に氣體を入れ，吸收線に遭遇すれば共振曲線の山の高さの減少が現われる．このばあい吸收線の幅が共振曲線の幅よりも小さければ，山に凹みができることによつて直に知れるが，われわれのばあいは共振曲線の幅は

$$\Delta f=f/Q\sim2.5\times10^9/5\times10^3\sim5\times10^5\,\mathrm{c/s}$$

であり，吸收線の幅の方が廣いため山全體が下がる．これを觀測するために氣體を入れたときと出したときとの山の高さを尖頭値電壓計で測つた．感度を上げるため增幅器には適當にバイアスを入れて共振曲線の上の方をよく增幅する如く働かせた．このようにして鑛石出力の變化 $\Delta P/P$ を 0.1％まで測る如くした．はじめの計畫は氣體をつめたままピストンを動かして共振曲線を連續的に動かしてゆき，吸收線の所で山が下がるのをみるつもりであつたが，0.1％以下の安定さでピストンを動かすことは不可能であつた．したがつてわれわれの測定は約 1 Mc 位づつ空洞共振器のピストンをずらせてゆき，その都度氣體のあるときとないときの差を測定した．

波長の較正は日本無線製ヘテロダイン波長計の回路

をもちい，5 Mc 水晶發振器の高周波によりエーコン管の 300 Mc の發振器を監視し，それの數番目の高調波とビートを取つた．5 Mc の水晶發振器は別の試驗發振器の高調波を利用して 4 Mc の標準電波で較正した．この方法で周波數は 10^{-5} までの精度で測定した．大體の波長は空洞共振器のピストンの位置からも測定し檢證した．

3. 測定結果

ブロモフオルム[3]を 3 mmHg の壓力で測定した結果を Fig. 4. 及び Table. 1. に示す．Br は 79 と 81 の同位元素をほぼ等量に含むから，

Fig. 4.

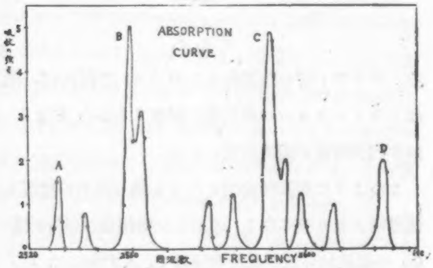


Table. 1.

CHBr$_3$	J=0→1	CHI$_3$	J=1→2
Frequency (Mc)	Intensity	Frequency (Mc)	Intensity
2529.0	1.6	2747.	1
2536.1	0.8	2753.	1
2549.0	4.5	2759.	1
2553.0	3.2		
2572.0	1.1		
2579.2	1.3		
2590.7	4.5		
2593.4	2.0		
2598.3	1.3		
2607.0	1.0		
2622.4	2.0		

HCBr$_3^{79}$，HCBr$_2^{79}$Br^{81}，HCBr^{79}Br$_2^{81}$，HCBr$^{81}_3$

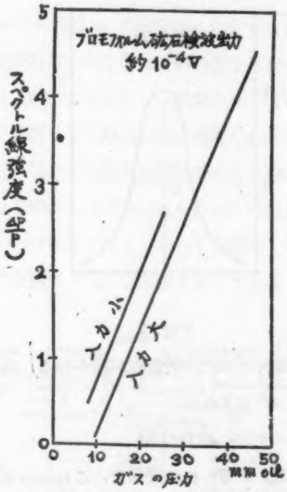
の4種の分子が 1:3:3:1 の割合で含まれている．同位元素による分離は 60 Mc 程度と推定されるから，圖の A, B, C, D は同位元素による分離と思われるが，Br 原子核の四重極子能率による分離も同位元素によるものと同程度と推定されるから，線の決定は今後にまたなければならない．

吸收線の幅は Fig. 1. によれば，だいたい 3 Mc であつて共振曲線よりも，はるかに廣い．

ヨードフォルムは固體であるので溫度を上げ 0.1 mmHg の壓力の蒸氣として測定した．まだ調べた周波數範圍もせまいが Table 1. の如く 11 cm 附近の波長をもつ吸收線があることは確である．

マイクロ波分光學では入力を增すと感度が低下することが飽和效果として知られているが，測定中にそのようなことがみられた．すなわち空洞共振器の入口及び出口の外部との結合をかえて出力の感度 $\Delta P/P$ を測つた結果を圖に示すと Fig. 5. が得られる．この測定では空洞の Q は結合を變えてもほぼ一定なる如く，入口を强めれば出口を弱めるというように調節してある．この圖からみると，いまの測定も飽和に近づいていることが知れる．入力に對する飽和も波長が長くなるにしたがつて甚しくなるから，長い波長の分光學では注意を要することである．

Fig. 5



この研究は波長の分析という點では不十分であるが，豫備實驗として 10 cm 附近の波長の空洞共振器型分光器を作り，いくつかの吸收線をえたのでここに報告する次第である．なお本研究は文部省科學研究費の援助によつて行はれた．

---

[3] 測定に使用したものは Merk の製品であるが，テストを行うときは本學化學敎室川合研究室の志村氏に合成して頂いた。ここに感謝する．

Ⅸ　交流ボロメーターの安定回路

小島昌治　山本信雄

1. 方法の概要

高感度のボロメーターを使用する場合には零點の移動があつて，つねに調整を行かなければならない．零點の移動の速度が信號の變化に比べて遙に遲い場合には，遲い變化に對してのみ感ずるような回路を作つて，零點の移動を打ち消すように出力の一部をボロメーターに戻してやることが考えられる．すなわち時定數の大きい負饋還回路を使う．

交流ボロメーターを使う場合には一般にブリッジとしてその一枝に測定用の，他の一枝に補償用のボロメーターを挿入する．この補償用ボロメーに出力の一部をそのまま加えれば上の目的は達せられる．また補償用ボロメーターを省いて測定用のものの裏面にヒーターを附けて，出力の變化と反對の電流を流すことによつてもよい，いづれにしても原理は同じである．

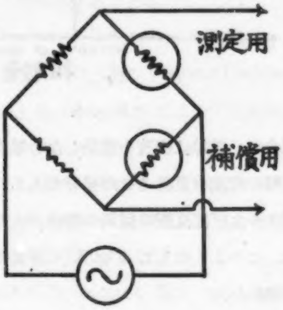


Fig. 1.

交流ブリッジを使う場合には増幅器を用いて最後に檢波して直流計器でみるのがふつうである．この場合にはブリッジを平衡させ計器のよみを極小にしておくと，ボロメーターの抵抗が増しても減つても計器のよみは増すので，使用の際には平衡の位置をずらせておく．例えば Fig. 2. において M の位置におく．この M は信號による抵抗變化に比べて mO の方がつねに大きいように定めなければならない．一方において増幅器は入力電壓に對して直線的に増幅する範圍はあまり廣くなく，出力電壓は Fig. 3. の如く飽和を示すのが通例である．Fig. 2. でいえば點線で示す如くなる．したがつて M の位置をあまり離れた點にとることは適當でない．最も望ましいことは平衡點の位置で使うことである．それには Fig. 2. の PO と OQ では檢波する前の交流は位相が 180° だけ違つていることに著目する．したがつてこれに一定の位相例えば OP と同じ位相で振幅 OO′ の交流を重疊した上で檢波すれば Fig. 4. の如き特性曲線が得られる．これは

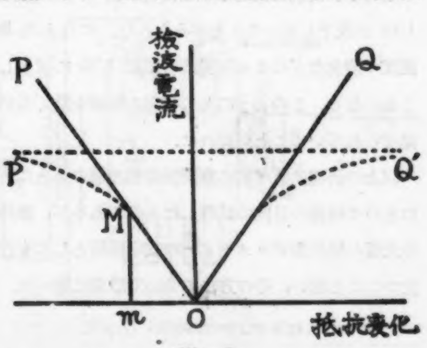


Fig. 2.

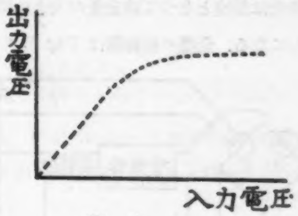


Fig. 3.

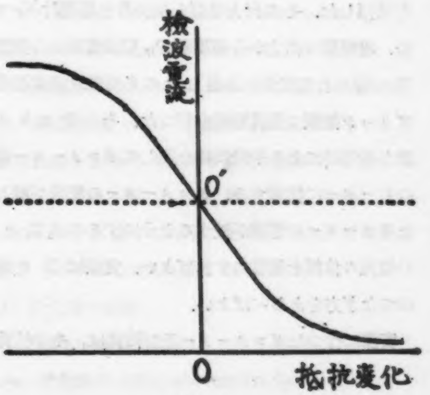


Fig. 4.

一種の同期整流であるが，このようにすると増幅器はつねに最高感度の所で使用できるという特長を有する．また負饋還回路と並用する場合に於ては，信號の大さによつて正饋還になるという心配を取り除くのに效果がある．

われわれは時定數の大きい負饋還回路と，この檢波方式をもちいて安定なボロメーター回路を試作したことがあるので次にそれをのべる．

2. 裝置の試作

時定數を大きくするには電氣的には蓄電器の大容量のものをもちいるのであるが，數秒或は數分の程度にするには極めて大きなものになるので熱容量を利用した．すなわちボロメーターの裏面につけたヒーターに雲母のようなものをつければ，その熱容量によつて溫度變化は緩慢となつて時定數の大きい回路に相當することになる．全體の結線圖は Fig. 5. の如くで，交流は600 c/s を使い，ボロメーターには厚さ 2〜3 μ のニッケル箔，増幅器は變壓器同調結合 6c6 三段のものを使用した．その出力電壓を整流器付電壓計 V_1 でよむ．増幅器の出力から變壓器 T_1，交流電源から變壓器 T_2 で得られる電流を重疊したのち亞酸化銅整流器をブリッジ接續で兩波整流を行つた．その數 mA の電流を蓄電器による平滑回路を通してボロメーター裏面のヒーターに饋電する．ボロメーターの電流が増したときヒーターの電流が減ずるようにするには T_1 と T_2 の電流の位相を適當にすればよい．實際は T_2 の端子のつなぎ方をえらべばよい．

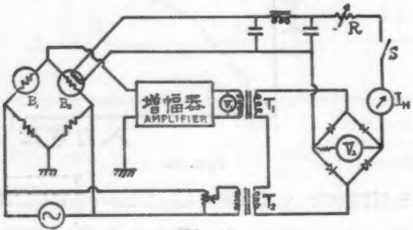


Fig. 5.

B_1 : Measuring Bolometer, B_2 : Compensating Bolometer.

實際に作つたボロメーター及び回路は，やや特殊な目的に合わせたものであるからここでは省略する．ただ1にのべた理論の通りになつているかどうかを調べた結果についてのみ述べることとする．

まず檢波回路に交流を重疊する方式の試驗を行つた。それには饋還回路のスキッチは開けておき，ボロメーターの感度を電壓計 V_2 で調べる．その結果は Fig. 6.

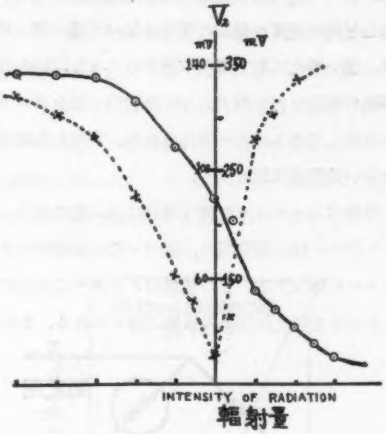


Fig. 6.

の如くで，點線は交流を重疊しない場合，實線は適當な振幅の交流を重疊させた場合である．變壓器の端子を逆につなげば反對の傾斜の曲線がえられることも確めた．このようにして Fig. 4. の理論の通りであることが知れた．

次に饋還を行つた場合を調べる．この時はボロメーターは慣性の小さい計器 V_1 か又はそこの電壓をブラウン管でみる方が都合がよい．そのようにしておくと饋還を行つても速な變化に對しては感度はほとんど減少しない．これに反し緩かな變化に對しては感度が 1/10 に低下していることがみられた．すなわち周圍溫度の變化などによる零點の移動は 1/10 に減少したことになる．このようにして零點の移動を防ぐ目的も達せられていることが知れた．

以上の研究は數年前に藤岡敎授御指導のもとに行つたもので特殊の目的に試作したものであるが，赤外線分光器の檢出用ボロメーターの安定回路としても役に立つことと思い，その方法について簡單に述べた．

X　誘電體ボロメーター

昭和24年度文部省內地研究員
熊本大學教育學部　山　下　太　利
東京教育大學光學研究所にて研究

dielectrics の dielectric constant 又は電氣傳導度の大きい溫度係數を利用して感度の高い bolometer を試作した報告[1)2)]が出ているが，これまでのところではその理論は實際の製作の指針としては不充分であり，又使用すべき dielectrics の探求はまだ餘り手がつけられていない．今度この方面の研究によりかなり有效な理論式を得，又ライファンと硫酸紙とにより高感度の bolometer を作る事が出來た．これらの borometer 感度はライファンを使用したものでは約7 volt watt^{-1} cm^2 で，硫酸紙を使用したものは約 35 volt watt^{-1} cm^2 であり，熱電對及び金屬の bolometer よりも二桁程高い値である．

I　Dielectric Bolometer の理論

diclectrics を使用した一對の element (bolometer と compensator) と ratio arm によつて交流bridge を構成し，之を balance させておいて，bolometer に輻射をあてると，溫度上昇によつてその impedance が變り，bridge の balance は破れる．之を增幅裝置と detector によつて檢出すればよい．

今 compensator, bolometer, 及び ratio arm の impedance を Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 とし，對角邊のそれを Z_g とする．bridge には Fig. 1 に示した樣に 600 c/s の交流電壓を加え，bridge の balance の破れによつて對角邊に生起する電壓は增幅器の input に加えられる．bridge の各 arm を流れる電流による熱作用は無視出來る程度のものである．arm 2 に輻射があたらぬ平衡狀態で $Z_1=Z_2$, $Z_3=Z_4$ であるとし，輻射があたると

$$Z_2=Z_1(1-\gamma_z) \qquad (1)$$

なる impedance の變化が生ずるものとする．これにより對角邊に流れる電流を i_g とすれば，對角邊に生起する電壓 V_g は，

$$V_g=Z_g i_g$$

となる．こゝに γ_z は bolometer の impedance の變化である．Fig. 1 の回路について計算して (2) 式の i_g を消去すれば

$$V_g=\frac{Z_1Z_3Z_gV\gamma_z}{(Z_1+Z_3)\{Z_3Z_g+Z_1(2Z_3+Z_g)(1-\gamma_z)\}+Z_1Z_3^2\gamma_z} \qquad (3)$$

となる．こゝに V は bridge に加える交流電壓である．γ_z は小さいので分母に含まれる場合は之を無視し，又

$$m=Z_3/Z_1,\quad l=Z_g/Z_3 \qquad (4)$$

とおけば (3) は

$$V_g=\frac{V\gamma_z ml}{(m+1)\{(m+1)l+2\}}=BV\gamma_z \qquad (5)$$

$$B=\frac{ml}{(m+1)\{(m+1)l+2\}} \qquad (6)$$

となる．實際の bolometer においては，γ_z としてきいて來るものは bolometer の conductance 及び capacitance の relative change γ_c, γ_r である．そしてそれは更に dielectric constant 及び conductivity の溫度係數 α_c, α_r で表現されねばならない．その樣な表現を含んだ V_g から最後に感度をあたえる式を導くのであるが，この計算は大體 Moon 及び Steinhardt[1)] に從つて行うことが出來る．その際使用する notation は次の通りである．

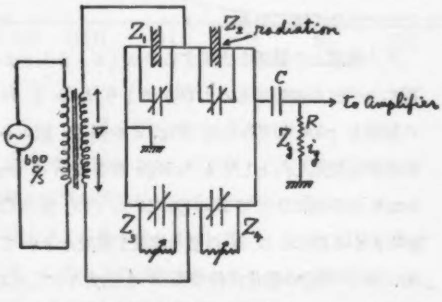


Fig. 1 Bolometer Bridge.

A: 受光面の面積

E: radiation intensity

A_t: 受光面の total absorption factor

---

1) P. Moon & L. R. Steinhardt: J. O. S. A. 28 (1936) 148.　2) J. Ewles: J. S. I. 24 (1947) 57.

ϵ_t: 受光面の total radiation factor

ϵ_t': 裏面の total radiation factor

T_a: 周圍の溫度

T: bolomcter の溫度

S: Stefan-Boltzmann の常數

P_a: 吸收される energy の總量

P_r: 失はれる energy の總量

bolometer の平衡條件（熱的）は

$$P_a = P_r \tag{7}$$

で，これから $\varDelta T = T - T_a$ を計算すれば

$$\varDelta TE = \frac{E}{4ST_a^3} \cdot \frac{\alpha_t}{\epsilon_t + \epsilon_t'} \tag{8}$$

となる．一般に dielectric bolometet に輻射があたると conductivity σ も dielectric constant ε も共に變ると考えられるが，便宜上２つの極端の場合について計算して行く．

a）$\alpha_c = 0$ の場合

この場合 ε は不變で bolometer は conductivity の溫度變化を利用するので抵抗型と呼ぶ事にする．小さい $\varDelta T$ に對して

$$\sigma = \sigma_a (1 + \alpha_r \cdot \varDelta T) \tag{9}$$

とおけば，計算の結果

$$V_{gr} = \frac{VBKE\alpha_r}{(1 + \tan^{-2}\delta)^{1/2}} \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} \tan\delta &= \frac{G_1}{\omega C_1} \\ K &= \frac{1}{4ST_a^3} \cdot \frac{\alpha_t}{\epsilon_t + \epsilon_t'} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

を得る．こゝに σ_a は T_a における dielectrics の conductivity, G_1 は compensator の conductance, C_1 は compensator の capacitance で，ω は bridge に加える交流電壓の角速度で周波數を f とおけば $\omega = 2\pi f$ である．δ は dielectrics の imperfection angle と呼ばれる．

こゝで bolometer の感度 Z_r を

$$Z_r = V_{gr}/E \tag{12}$$

で定義すれば，$\tan\delta \ll 1$ であるから

$$Z_r = KBV\alpha_r \cdot \tan\delta \tag{13}$$

を得る．この式は形の上では Moon 等の與えた式と一致するが，V, B の內容が全然異り，この相違が (13) を實際の bolometer 及び bolometer bridge の作製に對する指針として有效ならしめるのである．

(13) の中で dielectrics の性質がきいて來るのは α_r と δ であり，K は電極に使用する金屬及び金屬 black の性質によつて定まる．即ち抵抗型の bolometer では先づ α_r の大きい材料を選ぶ必要があり，δ は一般に小さい量であるが或溫度に $\tan\delta$ の極大の存在が認められているので，その溫度が常溫附近である事が望ましい．K の値は受光面に煤を塗る事によつて 2 倍となる．V は大きい程感度は高くなるが dielectric film の break down voltage がその上限をあたえ，一般の dielectrics では膜厚 1 μ につき 10 volt 程度までである．又 K の表現から低溫における使用の有利さがうかがわれるが，その場合 dielectrics の諸性質の低溫における變化が改めて問題となろう．B については次の容量型の所で論ずる事にする．

b）$\alpha_r = 0$ の場合

この場合は dielectrictric constant ε の溫度變化を利用するので容量型と呼ぶ事にする．

$$\varepsilon = \varepsilon_a (1 + \alpha_c \cdot \varDelta T) \tag{14}$$

とおいて計算すれば

$$V_{gc} = \frac{VBKE\alpha_c}{(1 + \tan^2\delta)^{1/2}} \tag{15}$$

となり，a）と同樣にして感度 Z_c を

$$Z_c = \frac{V_{gc}}{E} \tag{16}$$

で定義すれば $\tan\delta \ll 1$ であるから

$$Z_c = KBV\alpha_c \tag{17}$$

となる．抵抗型の場合と異り $\tan\delta$ は感度には殆ど影響をもたない．K と V については抵抗型の場合に論じたのと全く同じである．

B と感度との關係を支配するのは（6）からわかる樣に m と l の値である．(6) により l, m と B との關係を plot してみると Fig. 2 を得る．即ち一定の材料を使用したとしても bridge の各 arm の impedance の分布によつて B の値が異り，(13) 及び (17) からわかる樣にこの B の値の相異が感度にきいて來る．又 l の値の變化に伴つて B を極大ならしめる m の値は異つて來るがこの事は Fig. 3 に示してある．Fig 2, Fig 3 からわかる樣に，$l \geqq 10$, $m = 1$ で B

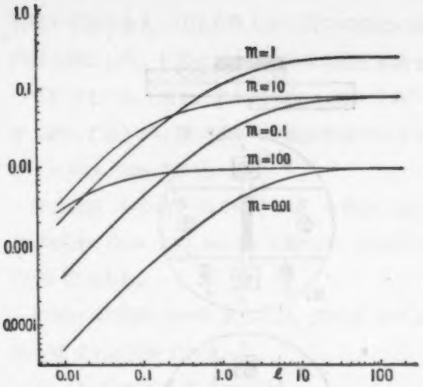


Fig. 2 B as a functron of l for various m

は最も大きい値を取り従つて感度も高いが，實際の bridge では常にこの條件を滿足出來るとは限らない．受光面積の制限や ε, α の値等によりこの條件が完全に充されないのがむしろ普通であろう．しかしその樣な場合にも Fig. 2 及び Fig. 3 を指針として許容される範圍內で最も高い感度をあたえる狀態を發見する事が出來る．

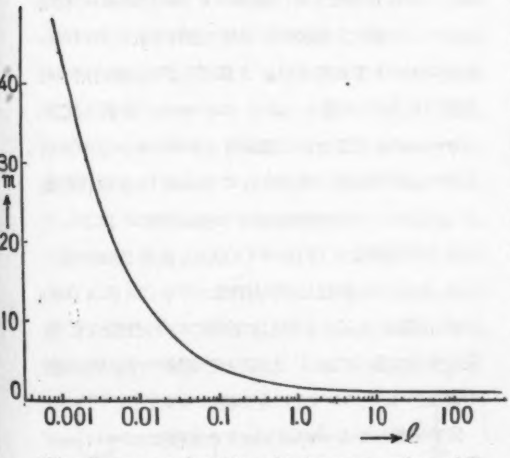


Fig. 3 m as a functicn of l for max. value of B

Ⅱ Dielectric Materials

dielectric bolometer の材料として使用出來る物質は極めて廣範圍にわたつて存在すると思はれるが，その探求はまだ餘り進んではいない．從つて材料の探究は第一に着手さるべき仕事となる．その際採用される材料は次の樣な性質をそなえていなければならない．

1) dielectric constant 又は conductivity の溫度係數が出來るだけ大きい．勿論兩者共に大きくても結構である．
2) 絕緣耐壓が高い．
3) 充分薄い膜にする事が出來て，而も充分の强度を有する．
4) 溫度，濕度，光線等による性質の永年變化が少い．
5) 抵抗型のものでは $\tan\delta$ が大きくて而もその極大が常溫附近にある．

Moon 及び Steinhardt は手近の材料につき Z_r と Z_c を計算して比較した．その結果によると一般の dielectrics は容量型 bolometer として使用する方が感度が高い．

彼等が實際に製作した bolometer は cellophan と Pliofilm とによるものであり（厚さはそれぞれ 22μ, 25μ）Z_c として 15 volt watt^{-1} cm^2 及び 148 valt watt^{-1} cm^2 を報告している．受光面積は 4 cm^2 位である．

Ewles は nitrobenzen 80 %を含む膜により 330 volt watt^{-1} の感度を得た．（厚さ約 5μ）．受光面積は 1〜2mm^2 程度であるからこれは 6〜13 volt watt^{-1} cm^2 位にあたる．(6)からわかる樣に volt watt^{-1} cm^2 なる單位で表わされる感度は m によつて異るので受光面積（=bolometer の面積）がきいて來る．同じ條件に換算して比較すると，Ewles のものが Moon 等のものよりも高感度を有することがわかる．材料の性能の正確な比較は bridge data の影響が入らない樣に ε, σ, α_c 又は α_r の値を測定して計算し比較せねばならないが，$m \ll 1$ の場合には bridge によつて得た Z_c 又は Z_r を volt watt^{-1} に換算する事によつて簡單に比較する事が出來る．この場合感度 Z' は

$$Z' = V_g E^{-1} A \qquad (18)$$

で定義され前に述べた B に相當するものとして，

$$B' = \frac{dml}{(m+1)\{(m+1)l+2\}A} \qquad (19)$$

$$Z_1 = d \cdot A \qquad (20)$$

を使用するが m は明らかに A に比例するものであるから，l を一定に保てば B' は殆ど A に無關係な量となるからである．筆者は dielectrics としてラィ

ファンと硫酸紙とを使用したが，性能の比較はこの方法によつて行つた．

Ⅲ Bolometer の製作

前述の容量型に屬する bolometer を作る目的で dielectric film の兩面に evaporation によつて金屬電極をつけ，一方の電極面上に更に同じ金屬によつて metal black を evaporation によつてつけた．使用した film はラィフアン (rubber hydrochloride)，硫酸紙共に厚さは約 20 μ のもので，又電極及び black 用の金屬としては手もとにあつた Sb−Cd 合金を使用した．金の電極及び black を使用出來れば最もいいであろう．ラィフアンは金屬がつき易いが，硫酸紙はつきにくいので evaporation をくり返す必要があつた．bolometer と compansator は Ebonite か Bakelite の蓋に取付けた．色々の設計のものを用いたがその中の二・三をあげると次の通りである．

1) Construction—I

film の兩面に Fig. 4 (a), (b) に示す樣に電極及び black をつけ，之を方形の穴をもつた2枚の Ebonite 圓板の間にはさんでビスとナットでしめつけた．lead はこのビスにはんだづけすればよいが bolometer をいためないため，film を set する前にはんだづけして置く方が良い．この構造では bolometer と compensator が近くに並んでゐて，而も全く同じ構造であるため drift が少い樣である．

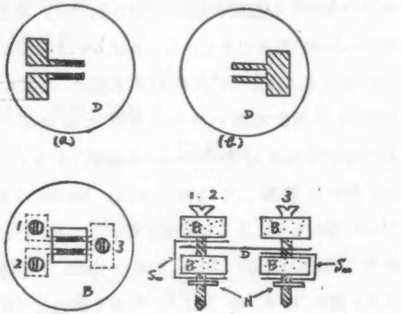


Fig. 4 Construction—1

2) Construction—Ⅱ

高感度の bolometer ではいくら注意しても，常に zero point が變化する．negative feed back の採用によりこの變化を除去する目的で設計されたのが construction—Ⅱ である (Fig. 5 參照．) Vg 檢出用の增幅器の出力の一部と，之に superpose される交流 (bolometer 電源と同じ發振器よりのもの) とが亞酸化銅の全波整流器で整流されて heater H を流れる樣にしてある．bolometer 及び compensator はこゝでも全く同じ構造で (Fig. 5 (a))，これを兩面に溝のある Bakelite 圓板上に取付けた (Fig. 5, (b), (c))．lead は圖中 1, 2, 3 と記した電極につなげばよい．實際の使用に當つては 1′ と 2′ とを導線でつなぎ，5個の電極を UY ソケットに合ふ樣に set した．

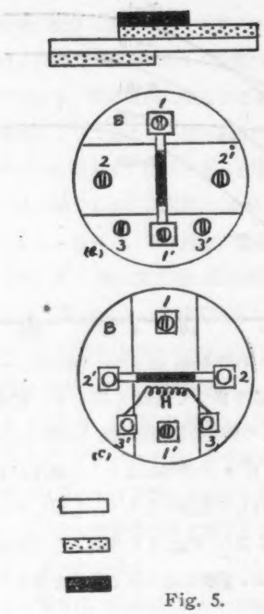


Fig. 5.

尙受光面となる metal black の面積は 0.5〜14 mm² のものを作つて比較した．

Ⅳ Bridge, Oscillator 及び Amplifier.

1) Bridge

回路は前に Fig. 1 に示した通りである．bolometer 及び compensator には並列に 15 PF 程度の可變蓄電器が入れてある．ratio arm は 500 KΩ の抵抗と 500 PF 位の可變容量とが並列に入つているが，これは作製した各 element に應じて何れかの可變容量の

省略も可能である．Cは充分大きく取つて抵抗が無視出來る様にした．R部は，はじめ低周波變壓器結合で$l\approx0.6$であつた（便宜上之を bridge state "A" と呼ぶ事にする）が，後 500 KΩ の固定抵抗でおきかえた（bridge state "B"）．

受光面積 A の値が 0.5～14 mm^2 の場合．この様な bridge data では 600 c/s に對して m＝0.016～0.032 位である．

bridge は勿論 shield されるが，更に各 arm 別に shield すれば完全である．

2） Oscillator 及び Amplifier.

bridge 電源用の oscillator としては 600 c/s の音叉發振器があつたので之を使用した．はじめた 6C6 單球であつたが，negative feed back をかけるため，bolometer bridge 電源用及び feed back superpose 用として別々に更に 6C6 で 1 段づつ增幅を行つた．

Amplifier は 6C6 三段，600 c/s に同調されたトランス結合型で 6 volt 及び 100 volt の電池で動作する樣に出來て居り，增幅度は約 10^3 である．gain control は第二球の bias を可變にして行い，出力は 10 KΩ の固定抵抗を通して全波整流型の亜酸化銅整流器で整流し 1 mA の meter で讀取る樣にしてある．

Oscillator, bridge, amplifier ははじめ straight に接續したが，後出力の一部を bridge に feed back した．この方法はかつて小島教授等によつて金屬 bolometer に使用されたものであり，dielectric bolometer にもかなりいゝ結果を示したが細かい點ではまだ研究の餘地があり改めて報告する。negative feed back 採用の場合の接續の概念圖は Fig. 6 に示してある．

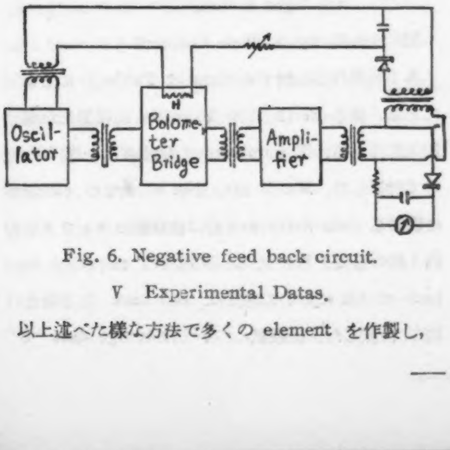


Fig. 6. Negative feed back circuit.

V Experimental Datas.

以上述べた様な方法で多くの element を作製し，種々の角度から檢討して (17) に對する實證を得，同時に thermopile や金屬 bolemeter に比して約二桁程高い感度を得たので以下之について概略を述べる．

1） Zc と V

Zc が V に比例すべき事は (17) の第一の要請である．element No. 1（ラィフアン使用）につき Oscillator の出力を色々に變えて實驗した結果は Fig. 7 に示してある．

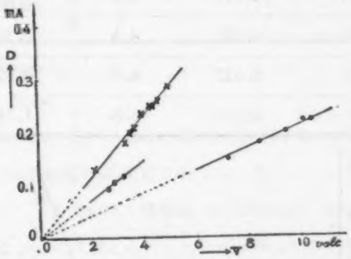


Fig. 7 D as a function of V.

橫軸には V を取り，縱軸は增幅器の出力計のふれ D を取つてある．3 組の data は amplifier gain 及び光源距離の相違による．尙使用した光源は 100 volt 用 100 watt の白熱電球である．何れの狀態における data もよく感度と V との比例關係を示している．

かくて dielectric film の break down voltage の制限內で V を出來るだけ高くする事による感度の上昇が確實に期待出來る．

2） Zc と m（Zc と A）

bolometer の面積 A を變えれば capacity が變りそれによつて m が變化する．これは B の變化となり感度が變るはずである．ラィフアンで A が 0,5, 5, 6, 14 mm^2 の element を作つて比較した．rubber hydrochloride 22 μ の膜が 4 cm^2 の condenser として 500 PF 位の容量を有つことが報告されているので，20 μ 程度の膜は 1 mm^2 の condenser として 5/4PF 位の容量を有することになる．Z_1 は capacity のみとして計算してよいが並列に入つている 15 PF も含めて計算するのは勿論である．實驗は bridge state "A" で更に gain を下げて行つた．（假に bridge state "A'"）．實驗の結果から計算した値は第一表にかゝげた．これを plot してみると Fig. 8 を得る．

$D=0$ なる點が $B=0$ でないのは arm 1, 2 に並列に入れた可變蓄電器の影響であり，これらの並列 condenser は調節の助けにはなるが感度の面からすれば効果は negative である．

Fig. 8 から Zc と B ともよく比例關係を保つているといえる．

Table I

A (mm²)	m	$B\times10^3$	D(ma)
0.5	0.016	3.5	less than 0.05
5	0.021	4.6	0.57
6	0.022	4.8	0.89
14	0.032	6.8	1.75

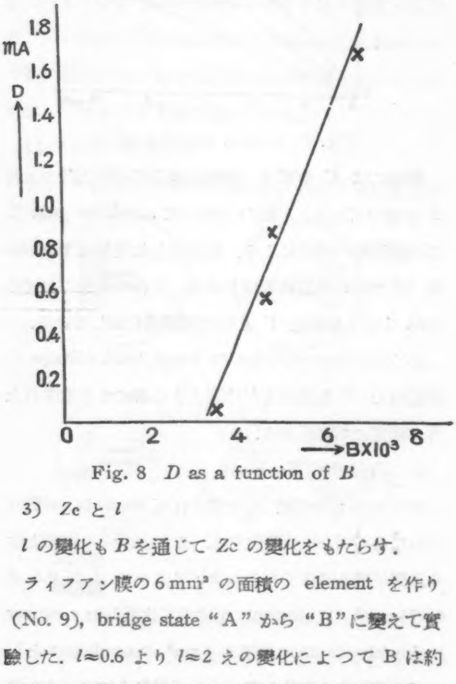


Fig. 8 D as a function of B

3) Zc と l

l の變化も B を通じて Zc の變化をもたらす．

ラィファン膜の 6 mm² の面積の element を作り (No. 9)，bridge state "A" から "B" に變えて實驗した．$l\approx0.6$ より $l\approx2$ えの變化によつて B は約 0.005 から約 0.01 となり，前述の理論から期待される感度上昇は約 2.3 倍である．一方 Table II の No. 9 に對する date から得られる實驗上の感度上昇は約 3 倍であり bridge state に對する大まかな計算にもかゝわらずよく期待に沿うた結果を示すと云うことが出來る．

4) Zc と Radiation Intensity

各種の radiometric instrument の感應が radiation intensity E に比例してくれる事は望ましい事であるが，筆者は前に thermopile について實驗して飽和の傾向をみとめたので，bolometer についても試驗して見た．實驗は一定强度の光源を移動して bolometer との距離を變え，距離の自乘に逆比例する感應を示すかどうかをしらべた．結果は Fig. 9 に示してある．光源はこゝでも 100 volt 用 100 watt の白熱電球を使用した．こゝにかゝげた data の數は尙充分とは云えないが，それでも光源距離 45 cm (これは約 3.9×10^{-3} watt cm^{-2} の E をあたえる) 以上では感應は逆自乘則に大體從うが，それよりも近距離 (卽ち大きい E の値) においてはやはり飽和性がみとめられる．か樣な傾向の現れる原因は色々あるであろうし，それだけでも一つの硏究對象となるであろうが，dielectric constant や conductivity の溫度變化は決して $\varDelta T$ に一次的に關係するとは考えられないし linear response から外れるのがむしろ當然であろう．尙圖中 2 つの curve は element 及び amp. again の相違による．

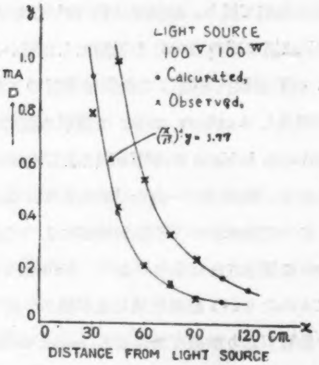


Fig. 9. D as a function of the distans from the light source.

5) Sensitivity と Time Constant.

多くの試作品に對する data は Table 2 にまとめてある．表中 Zc は V を 10 volt/μ に換算した値を記入してある．又 amplifier の增幅度は一應 10^5 として計算した．No. 1 から No. 8 までの element に對する data からわかる樣に硫酸紙はラィファンの約 5 倍の感度をあたえる．又現在の negative feed back circuit において感度は feed back なき場合の約 $^1/_3$ に減じた．硫酸紙については bridge state "B"

Table Ⅱ

Element				Sensitivity		Bridge State	Type	B
	Dielectrics	Thickness μ	A (mm²)	Z_c VW⁻¹cm²	Z' VW⁻¹			
No. 1	Rubber Hydrochloride	〜20	5	0.58	20.5	A′	straight	4.6×10^{-3}
No. 4	〃	〃	less than 0.5	less than 0.03	less than 64	〃	〃	3.5 〃
No. 5	〃	〃	6	1.2	21	〃	〃	4.8 〃
No. 6	〃	〃	14	3.0	21	〃	〃	6.8 〃
No. 7	Perchment Papar	〃	7	7.0	110	〃	〃	5.3 〃
No. 8	〃	〃	6	2.1	35.5	〃	negative feed back	4.8 〃
No. 9	Rubber Hydrochloride	〃	6	2.2	36.6	A	〃	4.8 〃
No. 9	〃	〃	6	7.0	110	B	〃	11. 〃

における data が入つていないが，上述の事柄から 6 mm² の硫酸紙 element の bridge state "B" における値を計算すれば feed back type で $Z_c\approx35$ volt watt⁻¹ cm² ($Z'\approx550$ volt watt⁻¹) となる．勿論これらの計算の途中における種々の近似的取扱からして，Table Ⅱ の data の絶對値に餘りこだわるのは誤で，數値の order とそれらの數値の相互關係を主として見る可きである．か様な見地からしてこれらの dilectric bolometer は thermopile や金屬 bolometer に比して二桁程高感度であると結論出來る．

現在のまゝの受光面積で $m=1$ の條件に近接する方法としては，膜厚を 1μ 程度に減少する事と，oscillator の周波數を 10 kc/s 以上に上げる事とが考えられるが，もしも A を 1〜4 cm² 位に取れる様な方面え使用すれば $m=1$, $l\geqq10$ の條件の滿足は極めて容易であり，これによつて期待される感度上昇は數十倍である．

又 element を眞空型にして使用する事によつても約一桁の感度上昇がある筈である．

time constant の正確な決定は行はなかつたが，feed back なき場合 full deflection に要する時間は 1 秒以下であつた。しかし feed back の採用によりこの時間は1秒より少し長くなるのがみとめられた．尙この値には output の meter の inertia が利いて來るので，response の速かな detector を output に使用しなければならない．time constant も亦膜厚を 1μ 又はそれ以下にする事によつてはるかに小さく出來るであろう．

6) Noise.

bolometer 及び compensator に起因する noise の試驗は小島教授の研究室でやつていただいた．d. c. 100 volt 位までかけて陰極線 oscillograph で見た結果では noise は殆どみとめられず，600 c/s による結果も殆ど差はないであろうとの事であつた．それにもかゝはらず最初相當の noise が amplifier の output にみとめられたが，之は主としてB電池の老衰に起因するものであることがわかつた．外部からの防害も大きく利いて來るので amplifier, bridge 及び oscillator の shield に充分注意し，又相互間の導線は勿論 shield 線を使用しなければならない．更に oscillator の出力の電壓及び周波數の安定に細かい注意が大切である．

結　び

以上 dielectric bolometer 設計のための理論式と，ラィフアン及び硫酸紙による element について得た結果の概略を記した．勿論この種 bolometer の研究にはまだ極めて多くの問題が殘つている．即ち更に高感度をあたえる材料の探求の外に，性能の不變性の問題，bridge 改善の工夫，nagative feed back 其他の方法による zero point の drift の除去，低温型・眞空型における問題等今後の研究にまたねばならぬ事柄ばかりであるが一應これまでの結果について報告する．最後に此の問題について東京教育大學光學研究所で研究の機會をあたえられ，又色々と御指導いたゞいた藤岡教授に心から御禮を申上げる．

XI　光計數管感度の壓力による變化について

伊藤龍猛

1. 序論

光計數管はその陰極に光を照射出來る樣にしたガイガー計數管であつて，陰極から出る個々の光電子を計える事が出來る．從つて光電管に比してはるかに高い感度を有し，弱い光の檢出器として適當である．光計數管を初めて利用した Rajewsky1) は λ 2650 Å の光に對し 12 quanta/cm²・sec の檢出が可能であると言つている．其後多くの研究者によつて研究され，又利用されている2)．光計數管の信頼度を高める方法や3) その分光感度を長波長へ擴げる方法の研究4) もされ，又分光器に取付けて分光測光にも用ひられた5)．封入ガスとしては陰極金屬に對して不活性である事と，容易に廣いプラトー域（計數速度一電壓特性の平坦部）を得る事が出來る事から多くは水素が用ひられている．水素の壓力は通常 50 mmHg 乃至 100 mmHg が用ひられているが，光計數管の特性に對する壓力の影響等についてはまだ充分には研究されていない．

著者は開放計數管を極端紫外線の檢出に利用する爲，光計數管の感度と封入ガスの壓力との關係を實驗的にしらべ，併せて之に對する理論的な説明を試みた．

2. 實驗

筆者が實驗に用ひた光計數管はガイガー・ミューラー型であつて，封入ガスとしては水素を用ひた．光計數管の陰極は內徑 14 mm 長さ 60 mm の銅製の圓筒であつて，その壁に直徑 3 mm の穴を 3 個 5 mm おきに開けて光を入れる口とした．中心線としては直徑 0.18 mm のピアノ線を用いた．計數管全體を硝子容器に收めたが，光を入れる口の所には厚さ 2 mm の水晶板で窓を設けた．光源としては石英低壓水銀燈を二次側 10000 volt の變壓器を用もて交流で點燈したが，變壓器の一次側に鐵共振を利用した自動電壓調整器を入れて，光源の光度の變動を小さくした．水銀燈から出る光の中，光電子發生に寄與するのは殆んどすべて λ 2537 Å の光である．封入水素を作るには苛性加里液の電解によつて得られた水素を豫め五酸化燐を入れた容器に入れて充分脱水した後計數管へ導いた．計數管の放電の消滅は外部消滅法によらねばならないが，之には高抵抗（$1\times10^8\Omega$）を用ひた．回路の時間常數を小さくする爲に增幅器との間の結合コンデンサーとして 2 μμF の容量のものを用ひた．最大利得約80 d. b. の增幅器及び八進法計數回路を通して脈動を記錄した．

光の强さを一定にしておいて計數管の封入ガス壓の種々な値に對する計數速度と電壓との關係を測定した．その結果を Fig. 1 に示す．これ等の曲線の平坦な部分はプラトー（plateau）と呼ばれるが，この狀態で働いている時の計數速度は計數管の感度に比例するものと考へる事が出來る．各の壓力に對する曲線のプラトーのほゞ中央に於ける計數速度と壓力との關係は Fig. 2 に示される．20 mmHg 以下の壓力，卽ち 10 mmHg, 5 mmHg, 2 mmHg では，壓力の低い程急激に計數速度が大きくなつている．卽ち光計數管の感度が壓力 20 mmHg 以下で，壓力の減少と共に急激に增大する事を示している．又壓力 2 mmHg の時のプラトーの廣さと壓力 60 mmHg 又は 80 mmHg

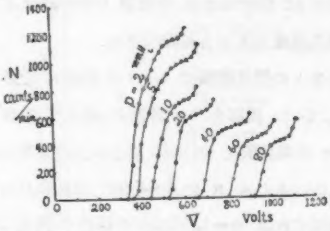


Fig. 1. Counting rate as a function of counter voltages for vorious pressures of fillings,

---

1) B. Rajewsky: ZS. f. Phys. 63, (1930). 576　2) B. Rajewsky: Phys. Zeits, 32, (1931) 121.　3) O. S. Duffendack & M. E. Morris: J. O. S. A. 32 (1942) 8　4) G. L. Locher: Phys. Rev. 42 (1932) 525　5) R. Hanau & R. A. Wolfe: J. O. S. A. 38 (1948) 377

の時のそれとを比較しても，前者が後者に比べてひどく狭いと言ふ事は出來ない．たゞ低壓の計數管では高壓のものに比べてプラトーに達する迄にはるかに大きい過電壓を加えなければならない事が注目される．現に角プラトーの廣さの點では優劣差は餘り大きくないので，光計數管としては感度が高い點から低壓の計數管の方が高壓のものより適していると言ふ事が出來る．

3. 理論的説明

光計數管の感度は陰極の光電量子效率と光電子の計數される確率に依つて決まる．計數管特性のプラトー域に於いては，陽極近くまで來た光電子は總て計えられるものと考へる事が出來るので，光電子の計數される確率は又光電子の陽極に達する確率と一致する．光電子のあるものが陽極に達し得ないのは，計數管の幾何學的構造に依る事もあるが長い圓筒型計數管の中央で發生した光電子ではこの影響は無視出來，又陰イオンを作る爲に起る事もあるが水素計數管ではこの原因による事は少ない．從つて最も主要な原因は一旦陰極から出た光電子の一部が逆擴散によつて再び陰極に歸る事である．この様な光電子の逆擴散の現象に對しては平行板電極の場合に對して Thomson の理論があり6)，實驗ともかなりよく一致する事が示されている7)．Thomson の理論の要點は次の如くである．陰極の單位面積より單位時間に發生する光電子の數を ν_0，之等の光電子の陰極近くでの密度を n，光電子の二乘平均速度を C，易動度を k，陰極面での電場の强さを X とすれば，陰極より陽極に進む光電子の數は單位時間に nkX であり，再び陰極に衝突する光電子の數は單位時間，單位面積に $nC/\sqrt{6\pi}$ となる．この和が光電子の總數である．即ち全光電子の數は次の如くなる．

$$\nu_0=nkX+nC/\sqrt{6\ \pi}$$

從つて光電子が陽極に向ふ確率 (ρ) は，

$$\rho=\frac{nkX}{\nu_0}=\frac{\sqrt{6\ \pi}\,kX}{C+\sqrt{6\ \pi}\,kX} \qquad (1)$$

以上が平行板電極の場合の Thomson の理論であるが，ガイガー・ミューラー計數管に於いても，電子の平均自由行路が陰極の曲率半徑に比べて非常に小さい時には適用する事が出來る．

光計數管の光電量子效率はガス壓が數 mmHg 以上に於いては，ガス壓によつて變化を受けないものと考へてよい．何故なれば量子效率に影響を與へる事の出來るのは殆んど吸着ガスの單分子層であるが，數 mmHg 以上の壓力範圍では之は變化しないからである．又プラトーに於いては，前述の如く計數確率と光電子が陽極に達する確率とは一致するので，光計數管の計數速度は (1) 式で示された光電子の陽極に達する確率と比例する．從つて計數速度も次の式で與へられる．

$$N=No\frac{\sqrt{6\ \pi}\,kX}{C+\sqrt{6\ \pi}\,kX} \qquad (2)$$

此處で常數 No は單位時間に發生する光電子の數を示している．ガイガーミューラー型光計數管では計數管電壓を V，陰極及び陽極の半徑を夫々 rc, rw とすれば，電場の强さ X は次の式で計算される．

$$\left(X=\frac{V}{rc\log\left(\frac{rc}{rw}\right)}\right) \qquad (3)$$

この式を吾々の實驗に應用する爲に，各のガス壓に對して，プラトーのほゞ中央の點に於ける計數管電壓 V 及び計數速度を取り，この時の X, X/p (但し p は壓力) を計算し，各のの値に對する電子速度 v ($=kX$) を Nielsen8) の測定値から求めた結果を Table I に示す．又壓力 20 mmHg 及び 80 mmHg に於ける計數速度の實驗値を (2) 式に代入して No 及び C を求めると夫々次の如くなる．

Table. I

pressure P mmHg	2	5	10	20	40	60	80
voltage V volt	560	600	610	650	830	950	1050
fieldstrength X volt/cm	183	197	200	213	272	312	344
X/p volt/cm.mmHg	92	39	20	10.7	6.8	5.2	4.3
electron vel. v 10^5cm/sec	286*	127*	70	40	30	25	21
counting rate : N (experimtal)	1160	1000	730	630	530	470	420
count/min (theoretical)	1203	1015	826	630	532	472	420

* 外挿値

$No=1411$ count/min.

$C=2.15\times10^7$ cm/sec.

---

6) J. J. Thomson & G. P. Thomson : Cond. Elec. through Gases (1928) p. 466

7) L. B. Loeb : Fund. Process of Elec. Discharge in Gases (1939) p. 313.

8) N. E. Bradbury & R. A. Nielsen : Phys. Rev. **49** (1936) 388.

之を用ひて (2) 式を圖示すると Fig. 2 の曲線となり，實驗とよく一致する．從つてこれから光計數管の

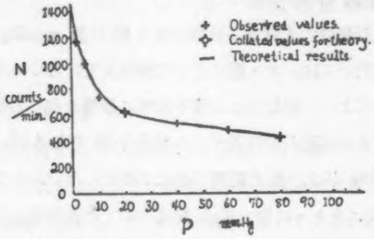


Fig. 2. Counting rate which shows sensitivity as a functon of pressure of fillings.

感度の變化が逆擴散の大きさの變化に依つて起る事を結論する事が出來る．

電子の二乘平均速度 C は電子の速度が Maxwell-Boltzmann 分布をするものとして用ひられている．併し光電子が逆擴散によつて再び陰極に歸るまでになす衝突數は平均として餘り大きくない筈であるから光電子のエネルギーの分布はむしろ發生當時の分布そのまゝに近いであらう．從つて DuBridge の分布9) をするものと考へる事が出來る．從つて近似的に光電子の運動エネルギー ($mC^2/2$) の代りに Du Bridge 分布に於いて最大値を示すエネルギーを取る事にすると，絕對溫度 300° 光電子の平均エネルギー 0.1〜0.3ev の場合にはこの最大確率エネルギーは最大エネルギーの約 0.8 倍となる．この場合最大エネルギーは光量子のエネルギーと光電放出に要するエネルギーの差である．光量子のエネルギーを $h\nu$，陰極金屬の仕事函數を φ とすると最大エネルギー Em は次の如くなる．

$$Em=h\nu-e\varphi=(^1/_2\,mC^2)\div0.8=0.16\,\mathrm{ev}$$

λ 2537 Å の光量子のエネルギーは 4.86$^{\mathrm{ev}}$ であるので計數管の陰極（銅）の仕事函數は

$$\varphi=4.70\ \mathrm{volt}$$

となる．今迄報告されている清淨な銅の仕事函數は 4.0〜4.5 volt10) であるので，上の値は少し大き過ぎる樣であるが，この原因は計數管の陰極面が水素中の放電に露されている爲に見かけの仕事函數が大きくなつたものと思はれる．

最後にこの研究に對し懇切な御指導を賜はつた藤岡教授に深く謝意を表する．

---

9) L. A. Du Bridge: Phys. Rev. 43 (1933) 727.
10) P. A. Anderson: Phys. Rev. 76 (1949) 388.